

## Trabajo Fin de Grado

“Estudio del efecto de la oxidación de *char* de pirólisis de lodo de EDAR sobre sus propiedades como solido adsorbente”

Study of sewage sludge *char* oxidation on its properties as adsorbent solid

Autor:

Nurull Nadia Binti Suraini

Director:

María Atienza Martínez

Ponente:

Gloria Gea Galindo





Escuela de  
Ingeniería y Arquitectura  
Universidad Zaragoza

## DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

[Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación]

D./Dña. Nurull Nadia Binti Suraini

con nº de DNI Y2579739G en aplicación de lo dispuesto en el art.

14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster)  
Grado \_\_\_\_\_, (Título del Trabajo)

Estudio del efecto de la oxidación de char de pirólisis de lodo de EDAR sobre  
sus propiedades como solido adsorbente.

\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, 11 de Noviembre de 2017

Fdo: Nurull Nadia Binti Suraini



## **AGRADACIMIENTO**

En primer lugar me gustaría agradecer a María, mi directora en este TFG, por las ayudas y apoyos que me ha dado durante la realización de este trabajo, y por tener siempre la puerta abierta a mis dudas, y sobre todo por su su paciencia en dirigirme a lo largo de todos estos meses.

También agradecerle a Gloria, ponente del trabajo, sus valiosas aportaciones y mejoras así como sus correcciones en la redacción final de este trabajo.

A Olga Marín y José por facilitarme el trabajo en el laboratorio durante la realización de experimentos y análisis resultados.

Por último, quiero dar las gracias a mi familia, en especial a mis padres, por ser un soporte a apoyo a lo largo de todos estos años de estudio.

Muchas gracias a todos.



## **“Estudio del efecto de la oxidación de *char* de pirólisis de lodo de EDAR sobre sus propiedades como sólido adsorbente”**

### **RESUMEN**

En las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR) el lodo de EDAR es un residuo que se genera en grandes cantidades y que debe gestionarse de forma adecuada. Dentro de los procesos de valorización para gestionar estos lodos, se encuentra el tratamiento termoquímico mediante pirólisis, proceso por el cual se puede obtener un sólido (*char* de pirólisis) que podría utilizarse como sólido adsorbente. En este trabajo se pretende valorar la posibilidad de utilizar el *char* de lodo para retener  $\text{NH}_4^+$ , compuesto iónico que se encuentra en elevada concentración en la fracción líquida digerida (FLD) obtenida en la digestión anaerobia del lodo de EDAR. Se busca obtener un sólido mediante la pirólisis de la fracción sólida digerida (FSD) de la digestión anaerobia del lodo de EDAR con el fin de utilizarla para reducir el contenido en  $\text{NH}_4^+$  de la FLD. Sin embargo, es conocido que la capacidad del *char* de lodos no es suficiente para retener todo el  $\text{NH}_4^+$  contenido en la FLD, por lo que es necesario mejorar las propiedades adsorbentes del *char*. En este trabajo se estudia la posibilidad de mejorar la capacidad del *char* como sólido adsorbente de  $\text{NH}_4^+$  mediante una etapa de activación con oxígeno del *char* que permita aumentar la cantidad de grupos funcionales oxigenados en su superficie.

El objetivo concreto del presente trabajo se centra en determinar cómo afectan las condiciones de oxidación, en concreto la temperatura, el tiempo y la concentración de oxígeno sobre la distribución de productos en la etapa de activación, así como sobre las propiedades del *char* activado, especialmente aquellas relacionadas con la retención de  $\text{NH}_4^+$ . Este estudio se ha llevado a cabo en dos sistemas experimentales diferentes, un sistema termogravimétrico y un reactor de lecho fijo. En el análisis termogravimétrico se ha evaluado además el efecto de la temperatura de pirólisis sobre el rendimiento a sólido en la etapa de activación.

Los resultados obtenidos en este trabajo muestran que condiciones suaves de activación provocan un rendimiento a sólido en la etapa de activación mayor al 100% (aumento del peso respecto del *char* sin activar), que podría deberse a un proceso de quimisorción del oxígeno en la superficie de *char*, provocando así un aumento de los grupos funcionales oxigenados en su superficie, lo que favorecería la retención de  $\text{NH}_4^+$ . Además, la caracterización del *char*, así como el análisis de los gases generados, apoyan dicha hipótesis.

## ÍNDICE GENERAL

### MEMORIA

1	INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	1
1.1	Introducción .....	1
1.2	Objetivos .....	5
2	MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES .....	7
2.1	Materiales .....	7
2.2	Estudio Termogravimétrico.....	8
2.2.1	Descripción del sistema.....	8
2.2.2	Procedimiento experimental.....	8
2.2.3	Planificación de experimentos .....	9
2.3	Estudio de la activación de <i>char</i> en un reactor de lecho fijo .....	11
2.3.1	Descripción de la instalación experimental .....	11
2.3.2	Procedimiento experimental.....	13
2.3.3	Planificación de experimentos .....	14
2.3.4	Caracterización de productos.....	16
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	19
3.1	Resultados del estudio termogravimétrico.....	19
3.2	Resultados de Experimentos de activación de <i>char</i> en un reactor de lecho fijo .....	25
3.2.1	Evolución de la temperatura .....	25
3.2.2	Distribución de productos .....	27
3.2.3	Caracterización del producto sólido.....	29
3.2.4	Caracterización del producto de gaseoso .....	38
4	CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTUROS .....	44
4.1	Conclusiones.....	44
4.2	Trabajos futuros .....	45
5	NOMENCLATURA.....	46
6	BIBLIOGRAFÍA .....	47



ANEXO I	: PREPARACION DE MUESTRAS Y PUESTO EN MARCHA .....	51
I.1	Preparación de muestra .....	51
I.2	Calibración de los controladores de caudales.....	51
I.3	Calibración de los controladores de temperatura del horno.....	53
ANEXO II	: MÉTODO EXPERIMENTAL.....	54
II.1	Sistema experimental.....	54
II.2	Procedimiento experimental .....	56
II.3	Caracterización de productos .....	58
ANEXO III	:RESULTADOS .....	60
III.1	Experimento de TGA .....	60
III.2	Experimento de activación en un lecho fijo .....	64
III.2.1	Evaluación de temperatura en la experimentos en un lecho fijo .....	64
III.2.2	Caracterización de producto sólido .....	65
III.2.3	Análisis FTIR.....	66
III.2.4	Caracterización de producto gaseoso .....	69

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema del proceso propuesto en el presente Trabajo Fin de Grado.....	5
Figura 2. Esquema de la instalación experimental de activación. ....	12
Figura 3. Distribución geométrica de diseño factorial $2^3$ . ....	15
Figura 4. Variación de masa en el experimento T10 (550_200_30_21). ....	20
Figura 5. Variación de la derivada de la masa respecto del tiempo en el experimento T10. ....	20
Figura 6. Variación de masa en el experimento T12 (550_350_30_21). ....	21
Figura 7. Derivada de la variación de masa en el experimento T12. ....	21
Figura 8. Derivada de la variación de masa en el experimento T11 (350_350_30_21). ....	22
Figura 9. Rendimiento a sólido en la etapa de activación. Condiciones de operación: tiempo de activación 75 min, concentración de $O_2$ : 13%.....	23
Figura 10. Rendimiento total activado en condición de 75 min de activación y 13% de $O_2$ .....	24
Figura 11. Rendimiento a sólido en la etapa de activación. Condiciones de operación: tiempo de activación 75 min, concentración de $O_2$ : 13%.....	24
Figura 12. Variación temporal de la temperatura para los experimentos de activación llevados a cabo a 200 °C y 30 min. ....	26
Figura 13. Variación temporal de la temperatura para los experimentos llevados a cabo a 350 °C y 120 min. ....	26
Figura 14. Evolución de la temperatura de activación en los experimentos del punto central. ....	27
Figura 15. Rendimiento a gas a 275 °C.....	28
Figura 16. Variación del rendimiento a gas (13% $O_2$ ).....	28
Figura 17. Variación de contenido de oxígeno a condición de 5% $O_2$ .....	31
Figura 18. Variación de contenido de nitrógeno a condición de 13% $O_2$ .....	31
Figura 19. Variación de contenido de carbono a condición de 13% $O_2$ . ....	32
Figura 20. Comparación de contenido de oxígeno del <i>char</i> activado respecto el <i>char</i> sin activar. ....	32
Figura 21. Comparación de contenido de nitrógeno del <i>char</i> activado respecto el <i>char</i> sin activar.....	33
Figura 22. Comparación de contenido de carbono del <i>char</i> activado respecto el <i>char</i> sin activar. ....	33
Figura 23. Variación del contenido en cenizas en el <i>char</i> activado (13% $O_2$ ). ....	34
Figura 24. Comparación de contenido en cenizas del <i>char</i> activado respecto el <i>char</i> sin activar. ....	34
Figura 25. Variación de $S_{DR}$ del <i>char</i> activado (13% $O_2$ ).....	35
Figura 26. Comparación de superficie específica del <i>char</i> activado respecto del <i>char</i> sin activar. ....	35
Figura 27. Variación del volumen de microporos del <i>char</i> activado (21% $O_2$ ).....	36
Figura 28. Comparación de volumen de microporo del <i>char</i> activado respecto el <i>char</i> sin activado.....	36
Figura 29. Espectros FTIR para el <i>char</i> activado bajo las condiciones más severas, más suaves y el <i>char</i> sin activar. ....	37
Figura 30. Evolución de la composición del gas obtenido bajo las condiciones del punto central. ....	38
Figura 31. Evolución de la composición del gas obtenido bajo las condiciones (200_30_5).....	39

Figura 32. Variación del rendimiento a CO <sub>2</sub> (75 min).....	40
Figura 33. Variación del rendimiento a CO <sub>2</sub> (275 °C). ....	40
Figura 34. Variación del rendimiento a CO (13% O <sub>2</sub> ). ....	41
Figura 35. Variación del rendimiento a CO (75 min).....	41
Figura 36. Porcentaje del oxígeno consumido utilizado para formar CO y CO <sub>2</sub> (75 min; % O <sub>2</sub> :13%).....	42
Figura 37. Porcentaje que supone el O <sub>2</sub> consumido con respecto al requerido para la combustión completa del <i>char</i> . ....	43
Figura A- 1. Burbujímetro.....	52
Figura A- 2. Controlador de bajo caudal de O <sub>2</sub> .....	52
Figura A- 3. Controlador de alta caudal de O <sub>2</sub> y N <sub>2</sub> .....	52
Figura A- 4. Instalación entera de experimento.....	54
Figura A- 5. LECO Serie 628. ....	58
Figura A-6. El Horno de mufla. ....	59
Figura A- 7. ALPHA FT-IR.....	59
Figura A- 8. TGA T19.....	60
Figura A- 9. DTG T19.....	61
Figura A- 10. DTG T1.....	61
Figura A- 11. DTG T2.....	62
Figura A- 12. DTG T9.....	62
Figura A- 13. DTG T10.....	63
Figura A- 14. DTG T6.....	63
Figura A- 15. DTG T14.....	64
Figura A- 16. (200_120).....	65
Figura A- 17. (350_30).....	65
Figura A- 18 .Variación de S <sub>DR</sub> del <i>char</i> activado (75 min).....	66
Figura A- 19. Espectros FTIR para el <i>char</i> activado bajo las condiciones (350_30_5) y el <i>char</i> sin activar.....	66
Figura A- 20. Espectros FTIR para el <i>char</i> activado bajo las condiciones (200_120_5) y el <i>char</i> sin activar. ....	67
Figura A- 21. Espectros FTIR para el <i>char</i> activado bajo las condiciones (350_120_5) y el <i>char</i> sin activar. ....	67
Figura A- 22. Espectros FTIR para el <i>char</i> activado bajo las condiciones (200_30_21) y el <i>char</i> sin activar. ....	68
Figura A- 23. Espectros FTIR para el <i>char</i> activado bajo las condiciones (350_30_21) y el <i>char</i> sin activar. ....	68
Figura A- 24. Espectros FTIR para el <i>char</i> activado bajo las condiciones (200_120_21) y el <i>char</i> sin activar. ....	69

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Análisis inmediato de la muestra de lodo de EDAR y <i>char</i> de pirólisis.....	7
Tabla 2. Análisis elemental de las muestras de lodo de EDAR y de <i>char</i> de pirólisis.....	7
Tabla 3. Caracterización de las cenizas de la muestra de lodo de EDAR .....	8
Tabla 4. Análisis de superficie de <i>char</i> sin activa. ....	8
Tabla 5. Relación entre niveles y factores para el diseño factorial 2 <sup>4</sup> .....	9
Tabla 6. Lista de experimentos realizados en termobalanza. ....	10
Tabla 7. Relación entre niveles y factores para el diseño factorial 2 <sup>3</sup> .....	15
Tabla 8. Lista de experimentos realizados en el reactor de lecho fijo. ....	16
Tabla 9. Rendimiento a sólido obtenido en el análisis termogravimétrico. ....	23
Tabla 10. Distribución de productos en los experimentos de activación. ....	27
Tabla 11. Comparación entre el rendimiento a <i>char</i> activado obtenido en termobalanza y en reactor de lecho fijo. ....	29
Tabla 12. Propiedades del <i>char</i> activado. ....	30
Tabla 13. Rendimientos a CO <sub>2</sub> y CO.....	39
Tabla A-1. Distribución de tamaño de partícula de <i>char</i> de lodo. ....	51
Tabla A- 2. Condiciones e rendimiento de los experimentos TGA de etapa de pirólisis. ....	60
Tabla A- 3. Cálculos para porcentajes O <sub>2</sub> consumido para forma CO <sub>2</sub> y CO. ....	69
Tabla A- 4. Cálculos para porcentajes de O <sub>2</sub> consumido respecto al estequimétrico. ....	70
Tabla A- 5. Resultados de balance atómico. ....	70



# MEMORIA

---







# **1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS**

## **1.1 Introducción**

El presente Trabajo Fin de Grado (TFG) titulado “Estudio del efecto de la oxidación de *char* de pirólisis de lodo de EDAR sobre sus propiedades como sólido adsorbente” ha sido realizado en el Grupo Procesos Termoquímicos (GPT) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) de la Universidad de Zaragoza y se ha desarrollado en el marco de un proyecto financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (CTQ 2016-76419R). El grupo trabaja en varias líneas de investigación y este trabajo concreto se enmarca dentro de la valorización de residuos mediante procesos termoquímicos. Este trabajo se centra en la valorización del *char* obtenido a partir de la pirólisis de lodo de Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR) para uso como sólido adsorbente.

El aumento de la generación de lodos de EDAR en los últimos años es debido a la cada vez más restrictiva legislación sobre el tratamiento de las aguas residuales, por lo que la gestión de los lodos se ha convertido en un problema medioambiental [1]. Solo en España, se generaron 1.082.669 toneladas en materia seca de estos lodos en el año 2012 [2]. Los lodos de EDAR se caracterizan por tener un elevado contenido en agua (más de un 95%). Su composición es variable y depende de la carga de contaminación del agua residual inicial y de las características técnicas de los tratamientos llevados a cabo. Los tratamientos del agua residual concentran en el lodo la contaminación presente en el agua, y eso hace que los lodos contienen amplia diversidad de materias suspendidas y disueltas. Algunas de ellas con valor agronómico (materia orgánica, nitrógeno (N), fósforo (P) y potasio (K) y en menor cantidad calcio (Ca), magnesio (Mg) y otros micronutrientes esenciales para las plantas) y otras con potencial contaminante como los metales pesados, entre ellos cadmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), mercurio (Hg), níquel (Ni), plomo (Pb) y zinc (Zn), los patógenos, y los contaminantes orgánicos [3].

Las vías convencionales de gestión, como el depósito en vertedero o la aplicación a tierras de cultivo, están sujetas a estrictas limitaciones legislativas o incluso están prohibidas en varios países, por lo que hay que considerar otras opciones. El Plan Nacional Integrado de Residuos (PNIR) (2008-2015), continuado por el Plan Estatal Marco de Gestión de Residuos (PEMAR) 2016-2022, establece que un 67% de los lodos de EDAR debe aplicarse a suelos agrícolas, un 3% debe ser incinerado, un máximo del 12% puede depositarse en vertederos y el 18% restante debe ser valorizado en otros suelos o mediante otros tipos de valorización. El tratamiento termoquímico de los lodos de EDAR mediante pirólisis o gasificación se enmarcaría dentro de otros tipos de valorización. Según el PEMAR 2016-2022, para el año 2020 un mínimo del 85% del lodo de EDAR debe ser sometido a valorización material (en suelos u otro tipo de valorización), un 8% puede ser incinerado/co-incinerado con recuperación de energía (valorización energética) y la eliminación mediante incineración sin recuperación energética o depósito en vertedero puede suponer como máximo un 7%. En el caso de las EDAR de gran capacidad, donde se genera una gran cantidad de lodos, la aplicación

de éstos en suelos agrícolas no soluciona completamente el problema de su gestión debido a la estacionalidad de los cultivos.

Como ya se ha mencionado anteriormente, los lodos de EDAR pueden contener sustancias contaminantes y peligrosas, y por eso hay que tratarlos antes de su disposición final. Una de las opciones para este tratamiento es la digestión. Las técnicas más utilizadas para la digestión de los lodos son la digestión aerobia y la digestión anaerobia [4]. En este Trabajo, los lodos de EDAR utilizados han sido tratados mediante digestión anaerobia en la propia estación de tratamiento. Este tipo de digestión se basa en la degradación de la parte de materia orgánica en ausencia de oxígeno, donde se convierte, principalmente, en metano ( $\text{CH}_4$ ) y dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Tras la digestión anaerobia del lodo de EDAR, además del producto gaseoso, se obtiene una mezcla de líquido y sólido que normalmente se lleva a un deshidratador mecánico donde se obtienen dos fracciones diferenciadas: una fracción sólida digerida (FSD) y una fracción líquida digerida (FLD). La FSD presenta un elevado contenido en humedad (65-75%), a pesar de la deshidratación, y un alto contenido en N y P, mientras que la FLD, que normalmente se retorna a cabecera de la planta de tratamiento, tiene una elevada concentración (entre 500-1500 mg/L) de nitrógeno en forma de ion amonio ( $\text{NH}_4^+$ ). Al recircular la FLD, la elevada concentración de  $\text{NH}_4^+$  puede provocar problemas de eutrofización. En los digestores es necesaria una cantidad mínima de nitrógeno amoniacal ( $\text{N-NH}_4^+$ ) del orden de 50 mg/L [5] para el crecimiento de las bacterias, pero una elevada concentración de este compuesto puede tener efectos inhibitorios y ser tóxica para las bacterias. Para completar el proceso de valorización es necesario encontrar soluciones a los problemas de gestión de ambas fracciones.

La FSD puede emplearse como fertilizante, aunque su valor agronómico es inferior al de los fertilizantes comerciales. También puede ser secada térmicamente y sometida a incineración, aunque esto puede implicar problemas medioambientales. Por lo tanto, es necesario seguir profundizando en la búsqueda de una aplicación para este material. En el caso de la FLD, la eliminación de N puede conseguirse mediante tratamientos biológicos como la nitrificación-desnitrificación o el proceso ANAMMOX (*ANAerobic AMMonium OXidation*), precipitación de estruvita u otros procesos físico-químicos [6]. Aunque se ha conseguido implementar alguna de estas tecnologías, todavía siguen presentando ciertas limitaciones. Por ejemplo, el proceso ANAMMOX requiere una menor demanda de oxígeno y carbono orgánico que el proceso de nitrificación-desnitrificación, y se genera una menor cantidad de  $\text{N}_2\text{O}$  y lodo. Sin embargo, presenta una serie de desventajas como el alto tiempo de retención, la necesidad de unas concentraciones específicas de  $\text{NH}_4^+$ , nitritos nitratos y carbono inorgánico, la inhibición de bacterias en presencia de elevadas concentraciones de  $\text{NH}_3$ , posibles problemas de precipitación si la concentración de fósforo es elevada, y sensibilidad a la presencia de sulfuros, antibióticos y metales pesados.

La FSD puede ser sometida a pirólisis. La pirólisis es la descomposición térmica de material orgánico a alta temperatura (300-650 °C) y en ausencia de oxígeno o en una atmósfera inerte [1, 7]. En general, los productos de un proceso de pirolisis son vapores condensables (líquido), gases no condensables y un producto sólido que suele denominarse como *char* [1]. Las condiciones de operación bajo las que se lleva a cabo el proceso de pirólisis determinarán su

## MEMORIA

producto mayoritario (gas, líquido, sólido). Una de las aplicaciones más evaluadas del *char* de pirólisis, incluyendo el obtenido a partir de lodo de EDAR, es su uso como sólido adsorbente [8]. La mayor parte de las investigaciones sobre la capacidad del *char* de pirólisis de lodo de EDAR como sólido adsorbente se han centrado en la adsorción de tintes, contaminantes orgánicos y metales pesados en medio acuoso. Dado que, por lo general, la capacidad de adsorción del *char* obtenido es menor que la del carbón activado comercial, no puede competir en el mercado como sólido adsorbente, sin embargo, sí podría tener sentido plantear aprovechar el *char* de la FSD como sólido adsorbente en la propia planta de tratamiento de aguas residuales. En ese caso, la pirólisis de la FSD puede plantearse como una etapa complementaria a la digestión anaerobia en la que se genera un sólido adsorbente que puede emplearse para adsorber el  $\text{NH}_4^+$  presente en la FLD. Aunque apenas existe información sobre la aplicación del *char* de pirólisis de lodo de EDAR para adsorber  $\text{NH}_4^+$ , sí que hay estudios en los que se emplean otras materias primas como madera de roble, paja de trigo, paja y mazorcas de maíz, cáscara de cacahuete, cáscara de cacao, cáscara de arroz, y residuos municipales [9-14]. A pesar de la menor superficie específica del *char* de lodo de EDAR, los estudios realizados con lodo de EDAR demuestran que el *char* obtenido a partir de este residuo presenta mayor capacidad de adsorción de  $\text{NH}_4^+$  que el *char* procedente de biomasa lignocelulósica, mostrando una capacidad de adsorción que varía entre 20-100 mg  $\text{NH}_4^+$ /g *char*. Esto se puede explicar por la mayor relación O/C en el *char* de lodos, así como una mayor presencia de azufre en su composición, que podría traducirse en un mayor contenido de grupos funcionales oxigenados y sulfónicos en su superficie, los cuales favorecen la adsorción de  $\text{NH}_4^+$  [14-16].

Aunque la capacidad del *char* de lodo para retener  $\text{NH}_4^+$  es superior a la que presentan otros tipos de biomasa, no es suficiente para retener todo el  $\text{NH}_4^+$  contenido en la FLD, para ello es necesario mejorar las propiedades adsorbentes del *char* hasta alcanzar valores en torno a 200 mg  $\text{NH}_4^+$ /g *char*. De acuerdo a los estudios anteriormente citados, la superficie específica y la estructura porosa del *char* no parecen ser los factores dominantes que afectan a su capacidad para adsorber  $\text{NH}_4^+$ , sino que es la química superficial del *char* (en concreto, la presencia de grupos funcionales polares como  $-\text{OH}$  y  $\text{C-O}$ ) la que puede desempeñar un papel más importante [17]. Por un lado, el  $\text{NH}_4\text{-N}$  podría unirse al *char* mediante intercambio iónico con otras especies catiónicas que están presentes en la superficie del *char* [9]. Por otro lado, la mayor parte de la retención del  $\text{NH}_4^+$ , más que a un proceso puro de fisisorción, se atribuye a un mecanismo de adsorción electrostática entre el  $\text{NH}_4^+$  y las cargas negativas de los grupos funcionales oxigenados presentes en la superficie del *char* (carboxilos, carbonilos, fenólicos) [9].

Es posible modificar la concentración de los grupos funcionales en la superficie del *char* mediante diferentes tratamientos. La concentración de los grupos funcionales superficiales depende en gran medida del proceso de activación empleado [11]. La activación se lleva a cabo normalmente con dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) o vapor de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ). La baja reactividad de estos agentes requiere de temperaturas altas y tiempos de activación elevados para lograr el desarrollo de porosidad adecuado [13]. La presencia de oxígeno en la atmósfera de reacción durante la pirólisis favorece la concentración de grupos funcionales oxigenados, interesantes desde el punto de vista de la aplicación del *char* para adsorber  $\text{NH}_4^+$ . Sin embargo, como la

presencia de oxígeno en la atmósfera de reacción podría descontrolar las condiciones bajo las que tiene lugar la pirólisis, es recomendable llevar a cabo el proceso en dos etapas. En primer lugar, se obtendría el *char* mediante pirólisis en atmósfera inerte y, a continuación, se llevaría a cabo la oxidación controlada del *char* a temperaturas más bajas (200-350 °C). Aunque la alta reactividad del oxígeno podría provocar la combustión de las partículas y, en consecuencia, un pobre desarrollo de la superficie específica, algunas investigaciones han concluido que la activación puede ser controlada mediante activación cíclica por quimisorción-desorción de oxígeno. Este proceso consiste en una primera etapa de quimisorción a baja temperatura y una segunda etapa de desorción en atmósfera inerte a alta temperatura [12].

En el caso de la activación con aire, la mayor parte de los estudios se centran en el efecto de la presencia de oxígeno en la atmósfera de reacción sobre la superficie específica del sólido obtenido. Por ejemplo, en el caso de la activación con aire de *char* procedente de la pirólisis de madera de olivo, se han obtenido sólidos con una superficie específica superior a 400 m<sup>2</sup>/g. Un aumento del tiempo de activación (desde 30 hasta 180 minutos) provoca un mayor desarrollo de la mesoporosidad en detrimento de la macroporosidad, atribuible a la destrucción progresiva de las partes más lábiles de la madera de olivo [18]. En otro estudio realizado con residuos de caucho, se ha observado que la superficie específica aumenta al aumentar el tiempo de activación desde 5 a 30 minutos, mientras que un aumento tanto de la concentración de oxígeno (de 10% a 21%) como de la temperatura (de 500 °C a 600 °C) provoca un descenso de la superficie específica [13].

La etapa de activación no es la única que influye tanto en la superficie específica como en el contenido de grupos funcionales oxigenados. Antes de la activación del *char*, las condiciones de operación de la pirólisis y el tipo de materia prima también juegan un papel importante. En este caso, el factor más influyente es la temperatura de pirólisis. En el estudio realizado por Suliman y cols., en el que se emplearon diferentes materias primas, se observó que el contenido de grupos funcionales superficiales que contienen oxígeno disminuye con la temperatura de pirólisis, independiente de la materia prima [19]. En los estudios sobre el efecto de la etapa de activación con aire de *char* obtenido a partir de diferentes tipos de biomasa (madera de chopo híbrido y de abeto de Douglas, y corteza de abeto de Douglas) se ha observado que, para un material determinado, la etapa de activación provoca un aumento o un ligero descenso de la superficie específica dependiendo de la temperatura de la etapa previa de pirólisis. En los casos en los que aumenta, esto puede deberse a la oxidación y eliminación de parte de pared del material carbonoso, mientras que el descenso puede atribuirse al bloqueo de microporos por parte de los grupos funcionales que contienen oxígeno. Pero el resultado más relevante es que la activación con aire aumenta el número de grupos funcionales ácidos en la superficie del *char*, especialmente los grupos carboxilo [20]. El *char* obtenido a temperaturas de pirólisis más bajas presenta una mayor concentración de grupos superficiales ácidos. La facilidad del *char* para ser oxidado en presencia de aire disminuye conforme aumenta la temperatura de pirólisis, debido a la formación de estructuras aromáticas más estables [20]. Generalmente, la cantidad de grupos funcionales oxigenados en la superficie del *char* antes de la etapa de activación disminuye, llegando incluso a desaparecer, a medida que aumenta la temperatura de pirólisis. Sin embargo, después de la etapa de activación mediante oxidación, se forman grupos funcionales oxigenados sobre la

## MEMORIA

superficie del *char* y, por lo tanto, el *char* activado en presencia de oxígeno tiene una mayor fracción de oxígeno superficial. Respecto a las cargas superficiales, la etapa de oxidación provoca un descenso de las cargas positivas a la par que un aumento de las cargas negativas. Esto puede resultar interesante para la adsorción de especies como  $\text{NH}_4^+$  [20].

### 1.2 Objetivos

Este Trabajo Fin de Grado se enmarca dentro de un proyecto que pretende avanzar en el conocimiento de nuevos procesos de gestión de la fracción digerida obtenida en el tratamiento anaerobio de lodos de EDAR. Entre otros objetivos, este proyecto evalúa la posibilidad de utilizar el *char* de pirólisis de la FSD procedente de la digestión anaerobia de lodo de EDAR como sólido adsorbente para reducir la concentración de  $\text{NH}_4^+$  en la FLD obtenida en el mismo proceso de digestión. Por lo tanto, el fin último del proyecto es conseguir un proceso integrado de gestión del lodo de EDAR.

El objetivo global del presente Trabajo Fin de Grado es evaluar la activación química en presencia de oxígeno del *char* obtenido tras la pirólisis de la FSD obtenida en la digestión anaerobia de lodo de EDAR, como un posible tratamiento para mejorar las propiedades como material adsorbente de este *char* para su uso en la eliminación de  $\text{NH}_4^+$  de disoluciones acuosas. La Figura 1 muestra un esquema del proceso global propuesto en el Trabajo.

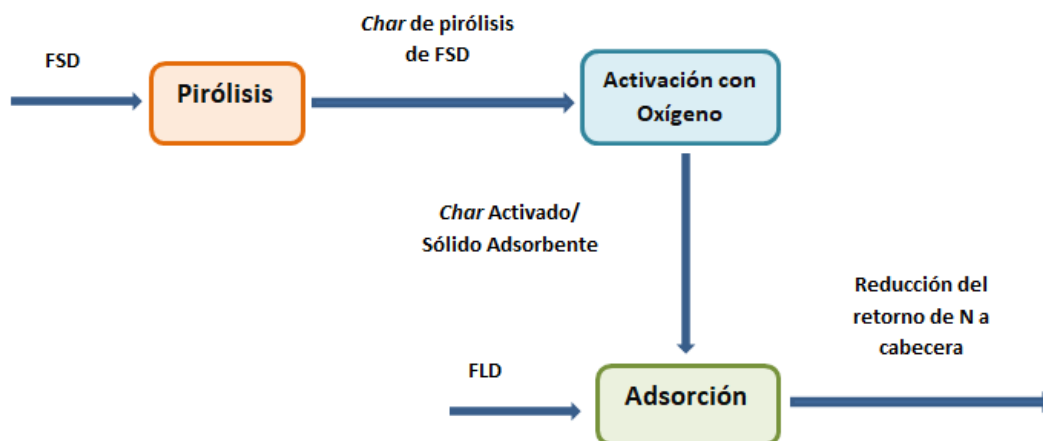


Figura 1. Esquema del proceso propuesto en el presente Trabajo Fin de Grado.

El objetivo concreto de este TFG ha sido estudiar el efecto de las principales variables de la etapa de activación en presencia de oxígeno, como son la temperatura y el tiempo de activación y la concentración de oxígeno, sobre la superficie específica del *char* y sobre su contenido en grupos funcionales oxigenados, con el fin de establecer las condiciones de operación más apropiadas para avanzar en el estudio del uso del *char* como sólido adsorbente para eliminar  $\text{NH}_4^+$  de la FLD. En este TFG se han realizado experimentos de activación de *char*

de pirólisis de la FSD procedente de la digestión anaerobia de lodo de EDAR, bajo diferentes condiciones de temperatura de activación (200-350 °C), tiempo de activación (30-120 min) y concentración de oxígeno en la atmósfera de reacción (5-21% en volumen). Se ha evaluado el efecto que tienen estos tres factores sobre las propiedades de los productos que se obtienen en la etapa de activación, prestando especial atención a las propiedades del producto sólido.

Las tareas que se han llevado a cabo para cumplir el objetivo principal de este Trabajo han sido:

1. Revisión bibliográfica.
2. Caracterización del *char* de pirólisis de de la FSD obtenida en la digestión anaerobia de lodo de EDAR.
3. Planificación experimental.
4. Análisis termogravimétrico del proceso de activación bajo diferentes condiciones.
5. Realización de experimentos de activación del *char* bajo diferentes condiciones.
6. Caracterización de los productos obtenidos
7. Análisis y discusión de resultados.
8. Elaboración de la memoria.

El presente documento consta de dos partes:

i. Memoria

El primer apartado comienza con la contextualización del ámbito en el que se ha desarrollado el Trabajo y define el objetivo general que se desea conseguir. A continuación, se describe en detalle el material usado y los métodos aplicados en los experimentos de activación. Después, se muestran y discuten los resultados obtenidos. Finalmente, en el último apartado se resaltan las principales conclusiones que se han extraído.

ii. Anexos

Tras la memoria se incluyen una serie de anexos que presentan con más detalle el puesto de marcha de los experimentos de lecho fijo y se describe más los sistemas experimentales que se ha utilizado. También se ha listado los procedimientos paso a paso durante de experimentos para el método de experimental. Los resultados completo de algunos análisis de los productos que contribuir a deducción de la memoria se encontrar en los anexos.

## 2 MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

En este segundo apartado de la memoria se muestra la caracterización de la materia prima que se ha empleado en este Trabajo y se describe la instalación experimental empleada, los procedimientos seguidos y la caracterización de los productos obtenidos.

### 2.1 Materiales

La materia prima que se ha utilizado es el *char* obtenido en la pirólisis de lodo de EDAR. El lodo procede de la EDAR de Butarque (Madrid), donde las aguas residuales que llegan son tratadas con fangos activados y el lodo generado se digiere anaeróbicamente y se seca térmicamente.

El lodo fue pirolizado en un trabajo anterior del GPT. El experimento de pirólisis se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo con una capacidad aproximada de 1 kg, a una temperatura de 550 °C en atmosfera inerte (250 mLN/min de N<sub>2</sub>), un tiempo de residencia del sólido de 30 min y una velocidad de calentamiento de 8 °C/min. Por lo tanto, la etapa de pirólisis puede considerarse pirólisis lenta. El rendimiento a *char* en dicho experimento fue del 52%. El análisis inmediato de la muestra de lodo de EDAR y el de *char* pirólisis se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Análisis inmediato de la muestra de lodo de EDAR y *char* de pirólisis

	Norma analítica	Lodo de EDAR (% en masa)	<i>Char</i> (% en masa)
Humedad	ISO-589-1981	6,5	2,1
Cenizas	ISO-1171-1976	39,0	70,8
Volátiles	ISO-5623-1974	50,0	18,8
Carbono fijo	Por diferencia	4,5	8,3

El análisis elemental de las dos muestras se recoge en la Tabla 2.

Tabla 2. Análisis elemental de las muestras de lodo de EDAR y de *char* de pirólisis

Elemento	Lodo de EDAR (% en masa)	<i>Char</i> (% en masa)
C	29,5 <sup>a</sup>	22,1 <sup>b</sup>
H	4,7 <sup>a</sup>	1,0 <sup>b</sup>
N	5,3 <sup>a</sup>	2,7 <sup>b</sup>
S	1,3 <sup>a</sup>	1,6 <sup>b</sup>
O <sup>c</sup>	20,2	1,8

<sup>a</sup> Realizado con un equipo Carlo Erba-1108.

<sup>b</sup> Realizado con un equipo Leco TruSpec® Micro

<sup>c</sup> El contenido en oxígeno se calcula:

$O (\% \text{ en masa}) = 100 - C (\% \text{ en masa}) - H (\% \text{ en masa}) - N (\% \text{ en masa}) - S (\% \text{ en masa}) - \text{Cenizas} (\% \text{ en masa})$ .

El Poder Calorífico Superior (PCS) tanto del lodo de EDAR como del *char* se ha determinado empleando una bomba calorimétrica IKA C 200 Basic. El PCS del lodo de EDAR es 12,8 MJ/kg, mientras que el PCS del *char* de pirólisis es 8,1 MJ/kg.

Mediante análisis de plasma acoplado inductivamente y espectrometría de emisión óptica (ICP-OES) se han determinado los elementos más abundantes en las cenizas del lodo de EDAR. Los resultados se muestran en la Tabla 3. Se ve claramente que el hierro, el silicio, el aluminio y el calcio son los elementos más abundantes.

Tabla 3. Caracterización de las cenizas de la muestra de lodo de EDAR

Metal	Contenido en las cenizas <sup>a</sup> (%en masa)
Al	5,1
Ca	6,5
Fe	18,6
K	1,4
Mg	1,7
Na	0,4
Si	12,2
Ti	0,4

<sup>a</sup> Cenizas obtenidas a 815 °C

Al principio tenemos los valores de caracterización de *char* sin activo en la Tabla 4.

Tabla 4. Análisis de superficie de *char* sin activa.

$S_{DR}$ (m <sup>2</sup> /g)	Tamaño medio de poro (nm)	Volumen microporos (cc/g)
112,63	0,715	0,038

## 2.2 Estudio Termogravimétrico

### 2.2.1 Descripción del sistema

Para el análisis termogravimétrico, el equipo que se ha utilizado es una termobalanza NETZSCH STA 449 Jupiter®. Es un equipo de análisis térmico simultáneo que permite la medida en continuo de cambios de masa y efectos térmicos en un rango determinado de temperaturas.

### 2.2.2 Procedimiento experimental

En cada experimento se ha utilizado unos 75 mg de lodo de EDAR. En la etapa de pirólisis, se utiliza una velocidad calentamiento de 10 °C/min bajo una atmosfera de nitrógeno (caudal de gas de 100 mL/min) hasta llegar a la temperatura de pirólisis fijada. Se mantiene a esta temperatura durante 30 min. A continuación, se deja enfriar el sólido hasta la temperatura de



## MEMORIA

activación establecida (en los casos en que sea necesario) y, una vez alcanzada esta temperatura, se cambia la composición de la atmósfera de reacción, para tener la concentración de oxígeno fijada, y se deja pasar el flujo de gas durante el tiempo de activación correspondiente.

### 2.2.3 Planificación de experimentos

En este estudio, el material de partida utilizado es el lodo tal y como se recibe de la EDAR. Se ha evaluado el efecto, sobre el rendimiento a sólido en la etapa de activación, de 4 factores: temperatura de pirólisis, temperatura de activación, concentración de oxígeno y tiempo de activación. , En el caso de la etapa de pirólisis se han empleado dos temperaturas diferentes: 550 °C, que es la temperatura de pirólisis a la cual fue obtenido el *char* empleado en los experimentos en el reactor de lecho fijo, y 350 °C, temperatura de pirólisis que habitualmente se estudia en trabajos de activación de *char*. Las condiciones de operación de la etapa activación coinciden con las aplicadas en los experimentos de activación de *char* realizados en el reactor de lecho fijo, los cuales se mostrarán más adelante. Para la planificación experimental y análisis de resultados se ha utilizado un diseño de experimentos factorial (nivel de confianza del 95%), ya que además del efecto principal de los factores estudiados permite detectar las interacciones entre ellos. En concreto, se estudian los 4 factores con 2 niveles cada uno, por lo que se trata de un diseño factorial  $2^4$ . La relación de factores y niveles se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5. Relación entre niveles y factores para el diseño factorial  $2^4$ .

Factores	Niveles		
	Bajo	Central	Alto
Temperatura de pirólisis (°C)	350	450	550
Temperatura de activación (°C)	200	275	350
Tiempo de activación (min)	30	75	120
Concentración de oxígeno (% en volumen)	5	13	21

Este diseño implica la realización de  $2^4 = 16$  ensayos, o combinaciones de tratamientos. Se han realizado además 2 réplicas bajo las condiciones del punto central para proporcionar más información sobre la curvatura en la respuesta y determinar el error del sistema experimental. Por lo tanto, en total se han realizado 18 ensayos termogravimétrico de lodo de EDAR. En la Tabla 6 está la lista de experimentos realizados.

Tabla 6. Lista de experimentos realizados en termobalanza.

Nº de experimento	Temperatura de pirólisis (°C)	Temperatura de activación (°C)	Concentración de oxígeno (% en volumen)	Tiempo de activación (min)
T1	350	200	5	30
T2	550	200	5	30
T3	350	350	5	30
T4	550	350	5	30
T5	350	200	5	120
T6	550	200	5	120
T7	350	350	5	120
T8	550	350	5	120
T9	350	200	21	30
T10	550	200	21	30
T11	350	350	21	30
T12	550	350	21	30
T13	350	200	21	120
T14	550	200	21	120
T15	350	350	21	120
T16	550	350	21	120
T17	450	275	13	75
T18	450	275	13	75

Las variables respuesta sobre las que se analiza el efecto de los factores indicados se definen a continuación:

a) Rendimiento a sólido en la etapa de pirólisis:

$$\eta_{\text{sólido en pirólisis}} = \frac{\text{masa}_{\text{final pirólisis}}}{\text{masa}_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde

- $\eta_{\text{sólido en pirólisis}}$ : rendimiento a sólido respecto de masa inicial de la muestra de lodo de EDAR utilizado, en la etapa de pirólisis.
- $\text{masa}_{\text{final pirólizado}}$ : masa final que queda de *char* de lodo una vez acabada la etapa de pirólisis.
- $\text{masa}_{\text{inicial}}$ : masa inicial de muestra de lodo de EDAR utilizado.

## MEMORIA

b) Rendimiento total activado:

$$\eta_{total\ activado} = \frac{masa_{final\ activado}}{masa_{inicial}} \times 100 \quad (\text{Ecuación 2})$$

Donde

- $\eta_{total\ activado}$ : rendimiento total a sólido respecto de la masa inicial de la muestra de lodo de EDAR utilizado, incluyendo las dos etapas del proceso pirólisis y activación.
- $masa_{final\ activado}$ : masa final que queda de *char* activado de lodo acabada la etapa de activación.

c) Rendimiento a sólido en la etapa de activación:

$$\eta_{sólido\ en\ activación} = \frac{\eta_{char\ activado}}{\eta_{sólido\ al\ inicio\ de\ activación}} \times 100 \quad (\text{Ecuación 3})$$

Donde

- $\eta_{sólido\ en\ activación}$ : rendimiento a sólido en la etapa de activación.
- $\eta_{sólido\ al\ inicio\ de\ activación}$ : porcentajes de masa de *char* de lodo al inicio de la activación respecto a la masa inicial de la muestra de lodo de EDAR utilizado.

## 2.3 Estudio de la activación de *char* en un reactor de lecho fijo

### 2.3.1 Descripción de la instalación experimental

Para la realización de los experimentos de activación de *char* se ha empleado un reactor de lecho fijo con capacidad para tratar en torno a 1,5 g de *char*. La instalación completa puede verse en la Figura 2. En el ANEXO I se destacar más información a la hora de poner la marcha la instalación.

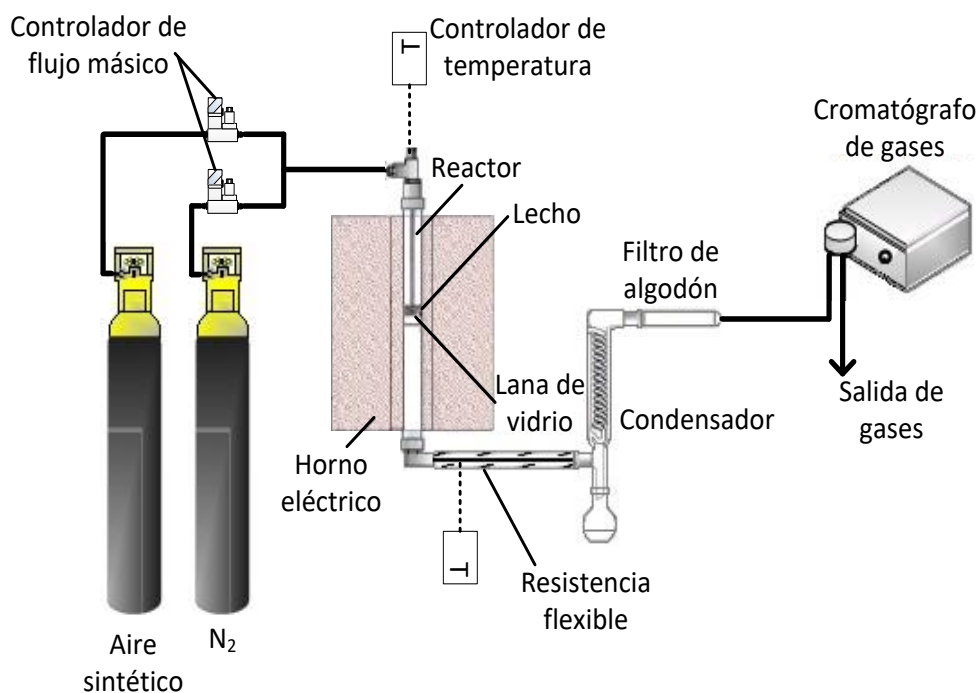


Figura 2. Esquema de la instalación experimental de activación.

A continuación se explican brevemente los principales elementos que componen la instalación experimental.

- Sistema de conducción de gas y control de caudal

Los gases empleados durante la etapa de activación son nitrógeno y aire sintético. Los gases entran al reactor por la parte superior y salen por la parte inferior, en dirección al sistema de condensación.

El caudal de entrada de los gases está regulado con controladores de flujo másico, que se han calibrado anteriormente. El caudal total de entrada se ha fijado en 50 mlN/min.

- Reactor de lecho fijo

El reactor que se ha utilizado es de cuarzo y tiene forma de un tubo vertical cilíndrico de diámetro interno de 1 cm y longitud de 40 cm. Se trata de un reactor continuo para el gas y discontinuo para el *char*. Este *char* se introduce por la parte superior y queda depositado en parte central del reactor, sobre un trozo de lana de vidrio que actúa como soporte.

- Sistema de calentamiento

Para el calentamiento de la muestra, se ha utilizado un horno cilíndrico con un orificio en el centro, por donde se introduce el reactor. La temperatura se controla en el interior del reactor con un termopar. El controlador de temperatura que se ha empleado es de tipo Proporcional Integral Derivativo (PID).

## MEMORIA

- Sistema de condensación

El sistema de condensación consiste en un condensador de tipo serpentín, en el que por un lado pasan los gases y vapores que salen del reactor y por otro una corriente de agua glicolada a 0 °C, y un balón donde se recogen los posibles productos condensados.

Para evitar que los vapores se enfríen y condensen antes de llegar al sistema de condensación, el tubo metálico que conecta el reactor con el condensador está calentado a una temperatura de 150 °C por una resistencia calefactora flexible y cubierto con lana de vidrio, para evitar la pérdida de calor en esa zona.

A continuación del condensador, los gases pasan a través de un filtro de algodón para evitar que restos de partículas sólidas o condensadas lleguen al micro-cromatógrafo de gases (Micro-GC).

- Sistema de análisis de gases no condensables

Para analizar la composición en continuo de los gases no condensables se ha utilizado un Micro-GC Agilent 3000-A. El equipo se calibra para poder identificar y cuantificar CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>.

### 2.3.2 Procedimiento experimental

A continuación se destaca el procedimiento seguido antes, durante y después de cada experimento de activación de *char*. El procedimiento más detalle está escrito en el ANEXO II.

En primer lugar se introduce en el reactor una pequeña cantidad de lana de vidrio, que actúa como soporte del lecho de *char*. Se pesan los componentes de la instalación (reactor con lana de vidrio, balón, tubo de salida junto con resistencia calefactora flexible, y filtro de algodón) que al final de experimento puedan acumular o perder masa.

A continuación se introducen en el reactor 1,5 g de *char* y se pesa de nuevo el reactor. Después se coloca el cabezal del reactor donde está ubicado el termopar, que queda en contacto con el lecho de *char*. Una vez colocado el cabezal, se introduce el reactor en el orificio del horno y se conecta por la parte inferior al tubo de salida de gases.

Se coloca alrededor del tubo de salida de reactor una resistencia calefactora, cuya temperatura se controla también con un termopar y un controlador PID, y se cubre con lana de vidrio para evitar pérdidas de calor.

Seguidamente se monta el sistema de condensación. Se conecta el condensador, que lleva unido un balón de vidrio, al tubo de salida del reactor. Por la parte superior del condensador

se conecta el filtro de algodón y a continuación se conecta la tubería que conduce los gases hasta el Micro-GC.

Antes del comienzo de cada experimento, se comprueba que no hay fugas de gas en la instalación y se calibra el Micro-GC.

Para dar comienzo al experimento se enciende el horno eléctrico y se fija una consigna de temperatura determinada dependiendo de las condiciones de operación de activación que se hayan fijado. El calentamiento hasta la temperatura de activación se realiza bajo atmósfera inerte ( $N_2$ ), empleando el mismo caudal de gas que se emplea durante la activación (50 mLN/min). También se enciende la resistencia calefactora flexible que rodea el tubo de salida del reactor, fijando una temperatura de consigna de 150 °C.

Una vez que se ha alcanzado y estabilizado la temperatura de activación, se cambia la composición del gas de entrada, manteniendo el caudal, para tener la concentración de  $O_2$  establecida en la mezcla  $O_2/N_2$ . Se comienza a registrar los datos de temperatura y se da comienzo al análisis en continuo de la composición de los gases no condensables.

Una vez transcurrido el tiempo de activación, se apaga el horno eléctrico y se deja enfriar el reactor, primero bajo atmósfera de  $N_2$  y después sin flujo de gas que pase a través de él. Se apaga la resistencia calefactora flexible y la bomba de agua refrigerante, y se detiene el análisis de los gases no condensables.

Cuando el reactor y el horno ya están fríos, se desmontan los diferentes elementos de la instalación. Se pesan los componentes de la instalación que se han pesado antes del experimento (reactor con lana de vidrio y *char*, balón, tubo de salida junto con resistencia calefactora flexible y filtro de algodón). El *char* activado se almacena para el análisis posterior. Al final, se limpian todos los componentes y se guardan hasta la realización del próximo experimento.

### 2.3.3 Planificación de experimentos

A continuación, se detalla la planificación experimental seguida durante los experimentos de activación en la instalación de lecho fijo.

Tras la revisión bibliográfica realizada, se decidió estudiar el efecto que tienen la temperatura de activación, el tiempo de activación y la concentración de oxígeno durante la activación sobre las propiedades del *char* como adsorbente. Para evaluar el efecto que tienen los 3 factores mencionados, se ha recurrido a un diseño de experimentos factorial (nivel de confianza del 95%), ya que además permite detectar las interacciones entre los factores. En concreto, se estudian 3 factores con 2 niveles cada uno, por lo que se trata de un diseño factorial  $2^3$ . La relación de factores y niveles se muestra en la Tabla 7. Este diseño implica la realización de  $2^3 = 8$  ensayos, o combinaciones de tratamientos. Se han realizado además 3 réplicas bajo las condiciones del punto central para proporcionar más información sobre la

## MEMORIA

curvatura en la respuesta y determinar el error del sistema experimental. Por lo tanto, en total se han realizado 11 ensayos de activación de *char*.

Tabla 7. Relación entre niveles y factores para el diseño factorial  $2^3$ .

Factores	Nivel		
	Bajo (-)	Central	Alto (+)
Temperatura de activación (°C)	200	275	350
Tiempo de activación (min)	30	75	120
Concentración de oxígeno (% en volumen)	5	13	21

El diseño puede representarse geoméricamente como un cubo, en el cual 8 ensayos forman los vértices y los otros 3 ensayos quedan en el punto central (ver Figura 3). El eje A representa el factor de la temperatura de activación, el eje B representa el factor de tiempo de activación mientras que el eje C representa el factor de concentración de oxígeno.

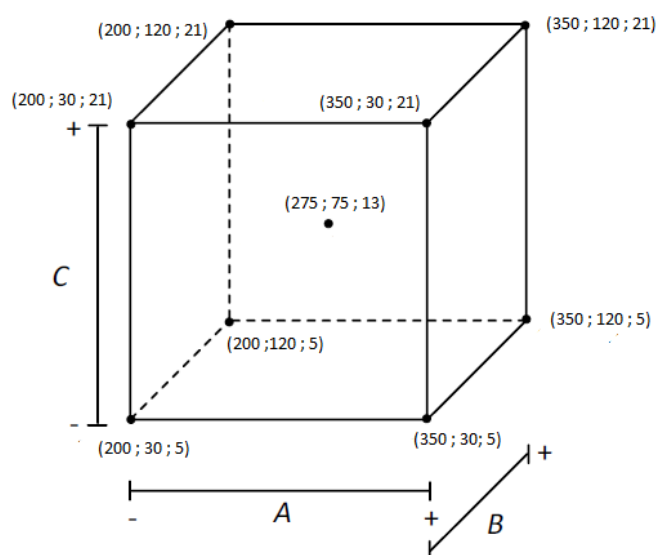


Figura 3. Distribución geométrica de diseño factorial  $2^3$ .

La lista de los 11 experimentos de activación realizados se muestra en la Tabla 8.

Tabla 8. Lista de experimentos realizados en el reactor de lecho fijo.

Nº de experimento	Temperatura de activación (°C)	Tiempo de activación (min)	Concentración de oxígeno (% en volumen)
1	200	30	5
2	350	30	5
3	200	120	5
4	350	120	5
5	200	30	21
6	350	30	21
7	200	120	21
8	350	120	21
9	275	75	13
10	275	75	13
11	275	75	13

Se ha estudiado el efecto de los 3 factores sobre la distribución a productos, la superficie específica, el volumen de microporos, el tamaño medio de poro, el análisis elemental y los grupos superficiales del *char* activado, y la composición del gas obtenido. Las propiedades del *char* antes y después de la etapa de activación se han comparado mediante análisis de varianza (ANOVA) unifactorial, con un nivel de confianza del 95%. En los casos en los que se han detectado diferencias significativas entre las propiedades del *char* antes y después de la activación se ha aplicado un test de rangos múltiples (test de la Mínima Diferencia Significativa) para comparar pares de valores.

#### 2.3.4 Caracterización de productos

En este apartado se describe la caracterización de los diferentes productos obtenidos en los experimentos.

- a) Cálculo de los rendimientos a productos.

Se calcula el rendimiento a gases no condensable aplicando la Ecuación 4.

$$\eta_{gas}(\% \text{ en masa}) = \frac{masa_{gas}}{masa_{char \text{ alimentado}}} \times 100 \quad (\text{Ecuación 4})$$

Donde

- $\eta_{gas}$ : rendimiento másico a gases no condensable generados respecto de la cantidad de *char* y alimentados (% en masa).



## MEMORIA

- $masa_{gas}$ : masa total gases no condensables generados determinada por Micro-GC (g).
- $masa_{char\text{ alimentado}}$ : masa de *char* introducido en el reactor (g).

La masa de gases no condensables generados se obtiene a partir de los datos de análisis de Micro-GC, junto con el caudal conocido de  $N_2$  alimentado, que actúa de patrón interno.

Para calcular el rendimiento a *char* activado, se aplica la Ecuación 5.

$$\eta_{char\text{ activado}}(\% \text{ en masa}) = \frac{masa_{char\text{ activado}}}{masa_{char\text{ alimentado}}} \times 100 \quad (\text{Ecuación 5})$$

Donde

- $\eta_{char\text{ activado}}$ : rendimiento másico a *char* activado respecto de la cantidad de *char* alimentados (% en masa).
- $masa_{char\text{ activada}}$ : masa de *char* activado, calculado como la diferencia entre la masa del reactor cargado después de experimento y la masa del reactor vacío (g).

Se calcula el rendimiento a líquido por diferencia. Se emplea la Ecuación 6.

$$\eta_{líquido}(\% \text{ en masa}) = 100 - \eta_{gas} - \eta_{char\text{ activado}} \quad (\text{Ecuación 6})$$

Donde

- $\eta_{líquido}$ : rendimiento másico a líquido sobre la cantidad de alimentación de sólido (% en masa).

Se calcula el porcentaje del oxígeno consumido que se utiliza para formar  $CO_2$  y  $CO$ , aplicando la Ecuación 7.

$$\begin{aligned} \%O_2\text{ consumido para formar } CO_2 \text{ y } CO \\ = \frac{O_2\text{ necesario para formar } CO_2 \text{ y } CO}{O_2\text{ consumido total}} \times 100 \end{aligned} \quad (\text{Ecuación 7})$$

Donde

- %  $O_2$  consumido para formar  $CO_2$  y  $CO$ : el oxígeno consumido para formación de  $CO_2$  y  $CO$  producido respecto a la cantidad total de  $O_2$  consumido durante el experimento.

- $O_2$  necesario para formar  $CO_2$  y  $CO$ : cantidad total de  $O_2$  para formación de  $CO_2$  y  $CO$  producido durante el experimento. Se calcula a partir del análisis cromatográfico.
- $O_2$  consumido total: cantidad total de  $O_2$  consumido durante el experimento. Se calcula a partir del análisis cromatográfico.

Además, se calcula el porcentaje que supone el  $O_2$  consumido en el experimento con respecto al  $O_2$  estequiométrico necesario para la combustión completa del *char*.

$$\%O_2 \text{ consumido respecto al estequiométrico} = \frac{O_2 \text{ consumido total}}{O_2 \text{ estequiométrico de combustión completa}} \times 100 \quad (\text{Ecuación 8})$$

Donde

- $\%O_2$  consumido estequiométrico: Porcentaje que supone el  $O_2$  consumido respecto del  $O_2$  estequiométrico para la combustión completa del *char*.
- $O_2$  estequiométrico de combustión completa: Cantidad de  $O_2$  estequiométrica para la combustión completa del *char*.

### b) Superficie específica

La superficie específica del *char* activado se ha determinado mediante el método Dubinin-Radushkevich (DR). Se ha determinado también el volumen de microporos y el tamaño medio de poro haciendo la isoterma de adsorción con  $CO_2$  a 273 K.

### c) Análisis elemental

El equipo que se ha utilizado para la determinación del análisis elemental del *char* activado es un analizador elemental macromuestra LECO Serie 628.

### d) Contenido en cenizas

Se ha determinado el contenido en cenizas del *char* activado a una temperatura de 815 °C, de acuerdo a la norma ISO-1171-1976.

### e) Análisis mediante Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

El análisis mediante espectroscopía FTIR se ha utilizado para identificar los grupos funcionales presentes en el *char*. El equipo que se ha empleado es un espectrómetro ALPHA FT-IR de Broker.

### 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se incluyen los resultados obtenidos tanto en el estudio termogravimétrico como en los experimentos de activación de *char* de lodo en el reactor de lecho fijo. En este último caso, las figuras en las que se representan los resultados del diseño factorial de experimentos han sido elaboradas a partir de los valores obtenidos del modelo resultante del análisis estadístico de los resultados experimentales.

#### 3.1 Resultados del estudio termogravimétrico

El estudio termogravimétrico ha permitido conocer la evolución de la masa de sólido con el tiempo y la temperatura durante los experimentos. En este caso, tal y como se ha indicado en el apartado de materiales y métodos experimentales, se ha empleado lodo de EDAR como material de partida y se ha llevado a cabo tanto la etapa de pirólisis como la de activación. Los resultados completos de este estudio se encuentran en el ANEXO III, por lo que en este apartado se comentan únicamente los resultados más relevantes.

La nomenclatura utilizada para denotar los experimentos realizados se muestra a continuación:

Número de experimento\_temperatura de pirólisis\_temperatura de activación\_tiempo de activación\_% de O<sub>2</sub> en la atmósfera de reacción.

En la Figura 4 se representa la variación de masa de sólido durante la pirólisis de lodo de EDAR y la posterior activación bajo las condiciones del experimento T10 (temperatura de pirólisis de 550 °C, temperatura de activación 200 °C, tiempo de activación de 30 min y concentración de O<sub>2</sub> del 21%). Se puede observar como la masa de sólido aumenta ligeramente al comienzo de la etapa de activación y se mantiene aproximadamente constante durante todo el tiempo de activación. Esto se ve más claramente en la Figura 5, donde se representa la velocidad de variación de masa de sólido. Este aumento puede ser debido a que parte del oxígeno presente en la atmósfera de reacción queda en la superficie del *char*. Este aumento de masa se observa en todos los experimentos en los que la temperatura y el tiempo de activación han sido de 200 °C y 30 min, independientemente de la temperatura de pirólisis y la concentración de oxígeno en el medio. En el resto de casos (ver Figura 6, Figura 7 y Figura 8 a modo de ejemplo), se produce una pérdida de peso en la etapa de activación, debido a las reacciones de combustión de la materia orgánica.

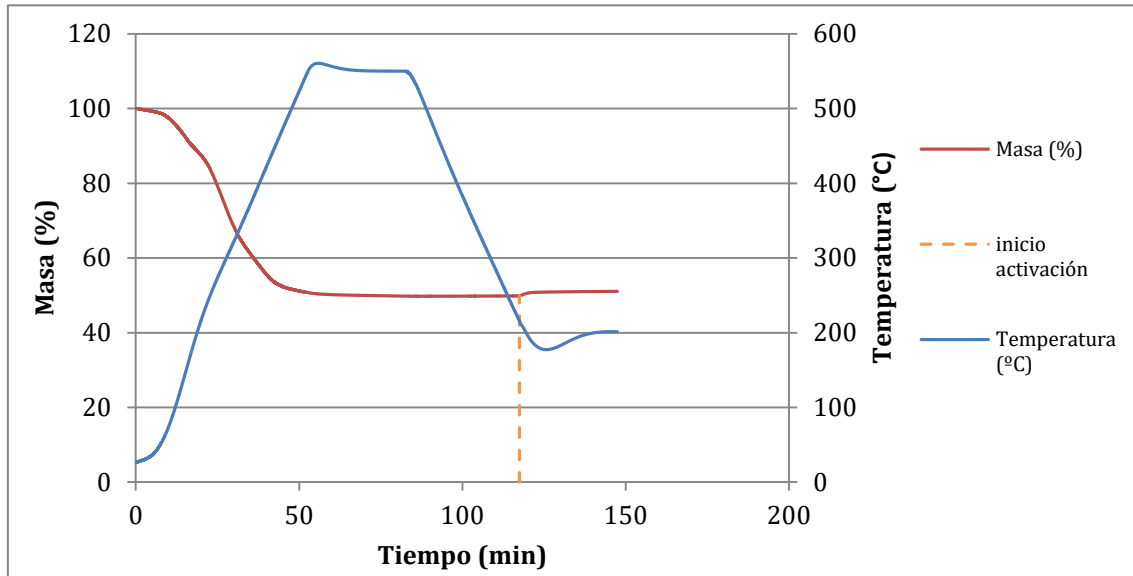


Figura 4. Variación de masa en el experimento T10 (550\_200\_30\_21).

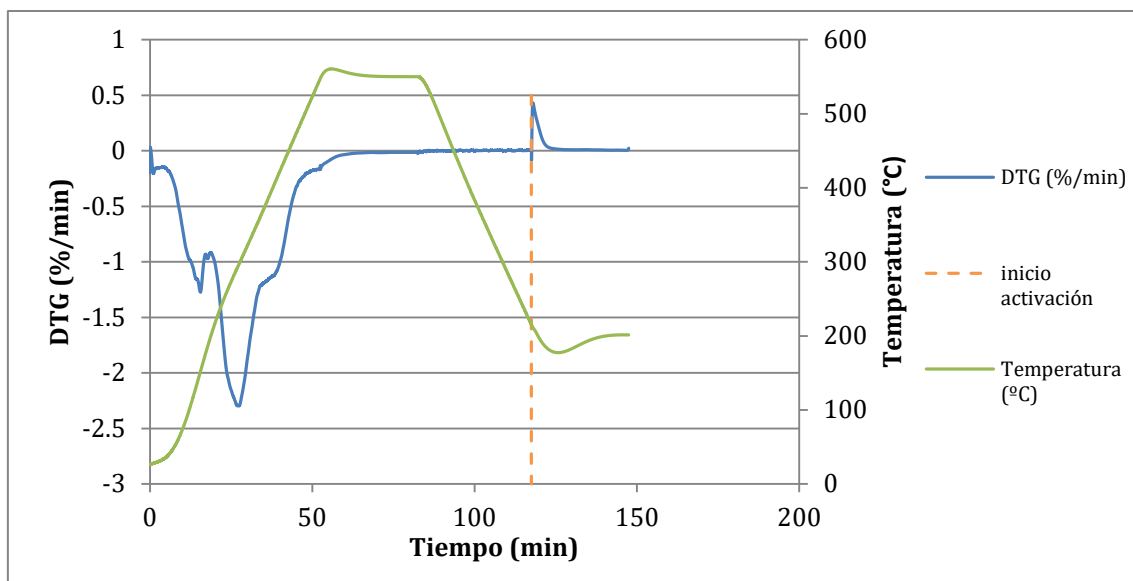


Figura 5. Variación de la derivada de la masa respecto del tiempo en el experimento T10.

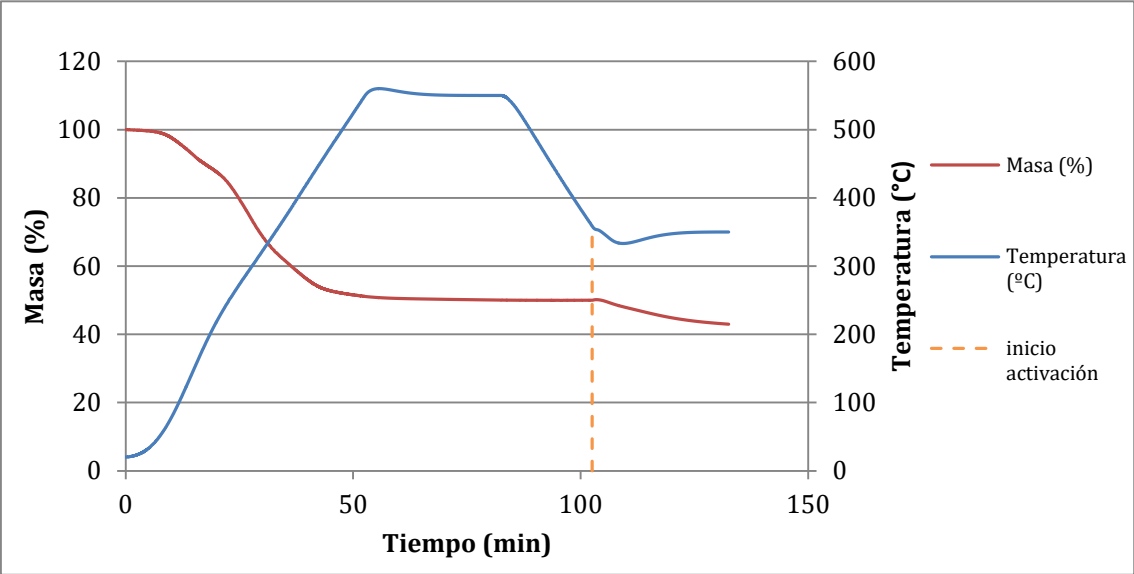


Figura 6. Variación de masa en el experimento T12 (550\_350\_30\_21).

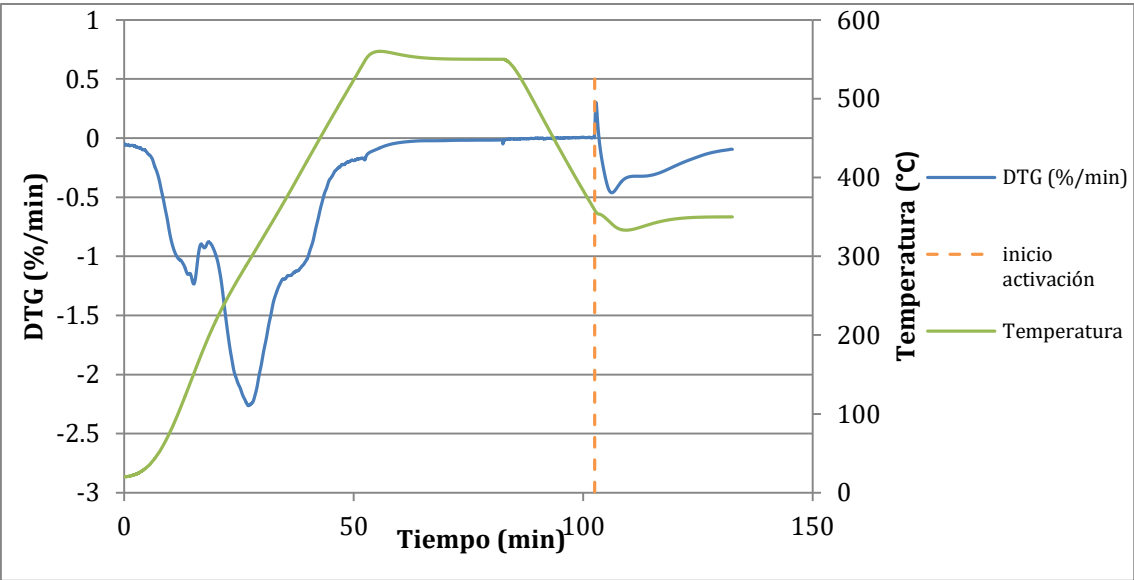


Figura 7. Derivada de la variación de masa en el experimento T12.

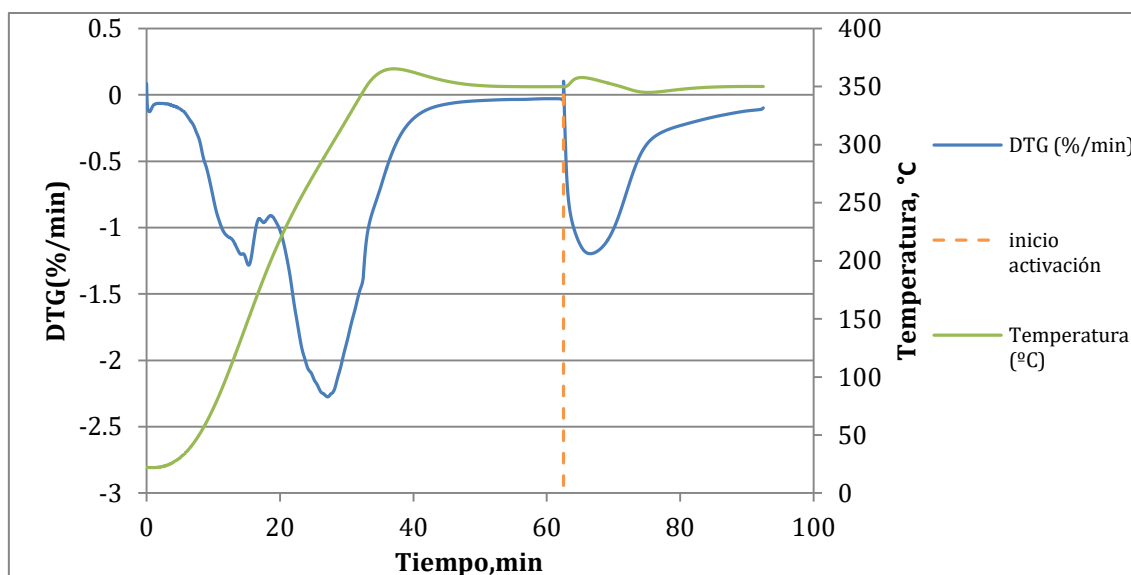


Figura 8. Derivada de la variación de masa en el experimento T11 (350\_350\_30\_21).

La pérdida de masa en la etapa de activación no favorece una posible quimisorción del oxígeno alimentado en la etapa de activación en la superficie de *char*.

En la Tabla 9 se muestra el rendimiento a sólido que se obtiene en cada una de las etapas por separado, etapa de pirólisis y etapa de activación, y también el rendimiento total activado, incluyendo ambas etapas. El rendimiento a *char* en la etapa de pirólisis realizada a 350 °C (en torno a 59%) es mayor al obtenido a una temperatura de pirólisis de 550 °C (en torno a 50%), lo que muestra que a 350 °C todavía queda materia orgánica que puede descomponerse al aumentar la temperatura.

El análisis de varianza de los resultados muestra un efecto negativo de los cuatro factores estudiados (temperatura de pirólisis, temperatura de activación, tiempo de activación y porcentaje de O<sub>2</sub> en la atmósfera de reacción) sobre el rendimiento a sólido en la etapa de activación, ya que un aumento de cualquiera de ellos provoca un descenso en el rendimiento. El parámetro que más afecta es la temperatura de activación. En la etapa de activación cuando las condiciones de operación son suaves, baja temperatura, tiempos de activación cortos y bajas concentraciones de O<sub>2</sub>, se observa un aumento de peso, lo que se traduce en rendimientos a sólido ligeramente superiores al 100 %, este aumento muestra que parte del oxígeno se ha incorporado al sólido, bien formando óxidos con la materia inorgánica o aumentando los grupos funcionales oxigenados de la materia orgánica, objetivo que se pretende con la etapa de activación. Bajo condiciones suaves se observa que el rendimiento a sólido durante la etapa de activación es similar para las dos temperaturas de pirólisis estudiadas (Tabla 9 y Figura 9). Cuando las condiciones de activación son más severas se produce un descenso importante del rendimiento a sólido en la etapa de activación debido a que se provocan reacciones de combustión, siendo estas más importantes que las reacciones de oxidación que provocan aumentan de peso. En este caso, sí que se observan diferencias en cuanto al rendimiento a sólido durante la etapa de activación para las dos temperaturas de pirólisis empleadas, observándose un mayor rendimiento cuando la temperatura de pirólisis es mayor. Esta tendencia puede explicarse porque el *char* preparado a 350 °C presenta un mayor

## MEMORIA

contenido en volátiles, los cuales se queman con el oxígeno de la atmósfera de reacción (Figura 9).

Tabla 9. Rendimiento a sólido obtenido en el análisis termogravimétrico.

Nº de experimento	Rendimiento a sólido en pirólisis (%)	Rendimiento a sólido en la etapa de activación (%)	Rendimiento total activado (%)
T1 (350_200_30_5)	58,76	101,45	59,57
T2 (550_200_30_5)	50,06	101,88	51,09
T3 (350_350_30_5)	59,01	84,85	50,08
T4 (550_350_30_5)	49,97	91,26	45,60
T5 (350_200_120_5)	59,26	99,88	59,17
T6(550_200_120_5)	49,82	102,57	51,20
T7 (350_350_120_5)	58,64	73,05	42,85
T8(550_350_120_5)	49,88	83,46	41,64
T9 (350_200_30_21)	58,84	101,34	59,59
T10 (550_200_30_21)	49,79	102,43	51,07
T11 (350_350_30_21)	58,79	75,32	44,37
T12 (550_350_30_21)	50,04	85,94	42,98
T13 (350_200_120_21)	59,12	98,63	58,27
T14 (550_200_120_21)	49,82	102,75	51,24
T15 (350_350_120_21)	58,98	71,11	42,03
T16 (550_350_120_21)	50,00	81,62	40,80
T17 (450_275_75_13)	51,69	94,28	48,76
T18 (450_275_75_13)	51,71	94,35	48,81

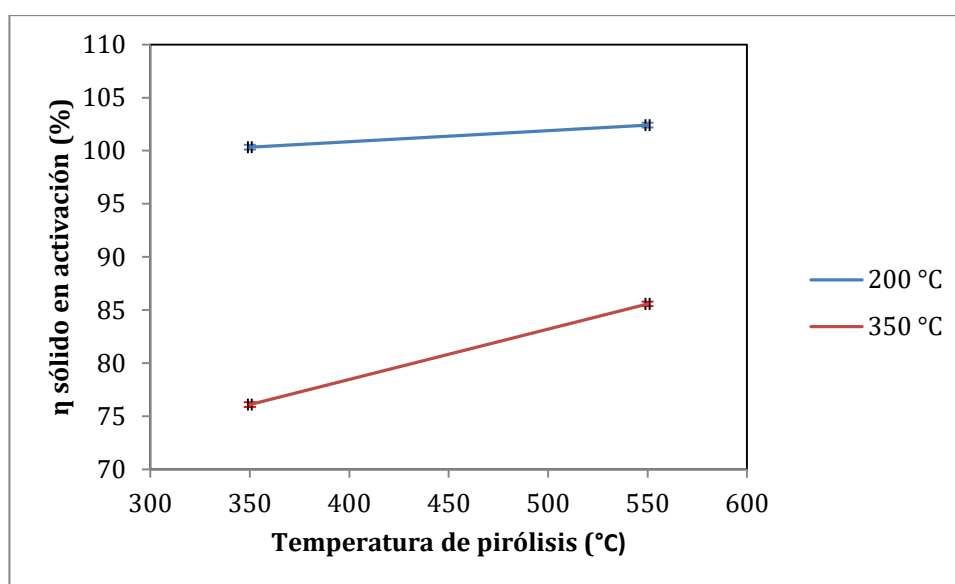


Figura 9. Rendimiento a sólido en la etapa de activación. Condiciones de operación: tiempo de activación 75 min, concentración de O<sub>2</sub>: 13%.

En cuanto al rendimiento total activado, se observa en la Figura 10, que es inferior en el caso de la temperatura de pirólisis más elevada, debido a la mayor descomposición sufrida por el lodo de EDAR durante la etapa de pirólisis, y menor cuanto mayor es la temperatura de activación debido a que se favorecen las reacciones de combustión.

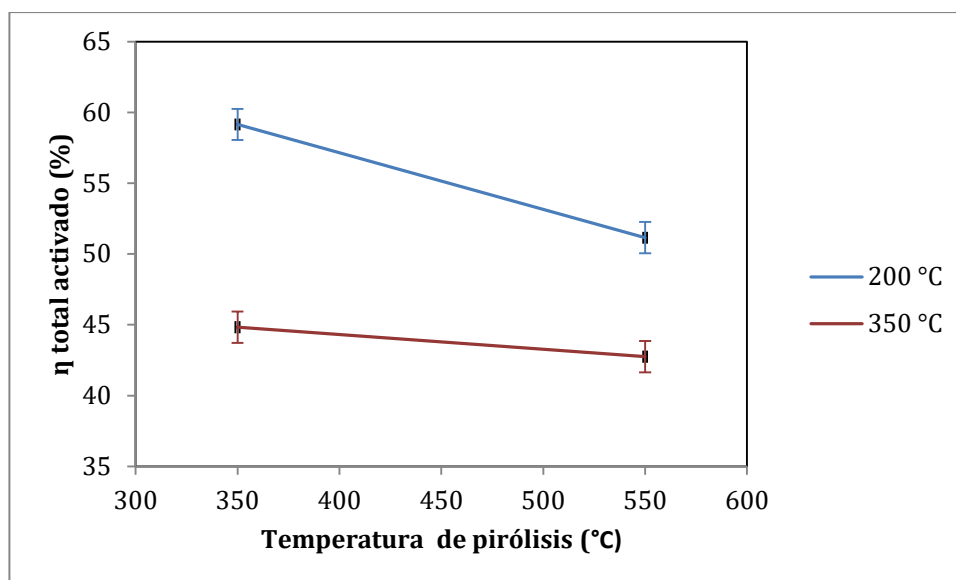


Figura 10. Rendimiento total activado en condición de 75 min de activación y 13% de O<sub>2</sub>.

Según la Figura 10, la diferencias entre los rendimientos total activado producido en 200 °C y 350 °C es mayor cuando el *char* está pirolizado a 350 °C que a 550 °C. A 350 °C quedan todavía en el *char* compuestos orgánicos que queman con facilidad, incluso a 350 °C (tiene una mayor relación H/C y más volátiles). Sin embargo, el *char* preparado a 550 °C es más aromático, con menor relación H/C y menos volátiles, se requieren condiciones más severas en la activación para que ocurra la combustión.

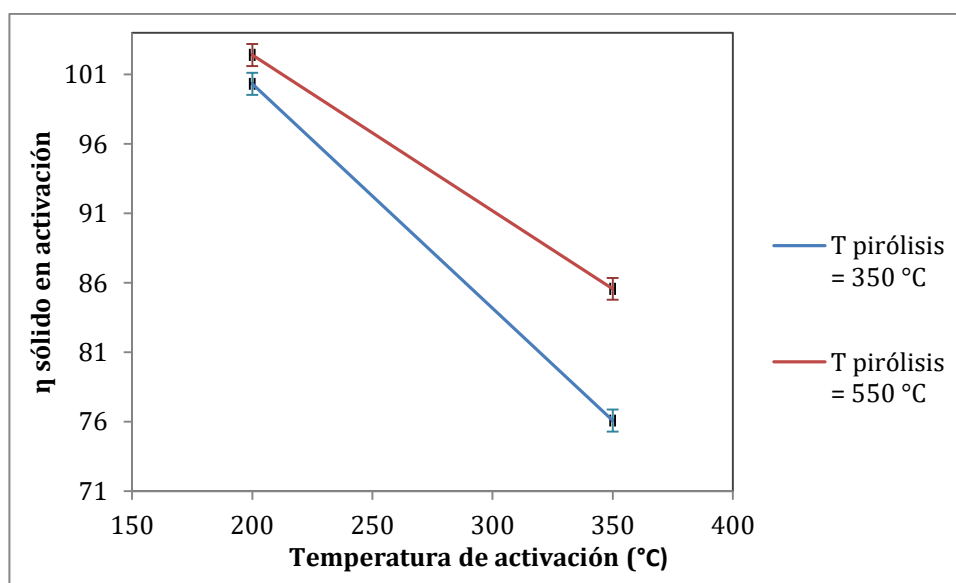


Figura 11. Rendimiento a sólido en la etapa de activación. Condiciones de operación: tiempo de activación 75 min, concentración de O<sub>2</sub>: 13%.



## MEMORIA

En Figura 11 se presenta cómo influye la temperatura de activación sobre el rendimiento a sólido en la etapa de activación, provocando un descenso importante para las dos temperaturas de pirólisis analizadas. Se observa que para 200 °C de temperatura de activación, la temperatura de pirólisis no influye mucho, lo que muestra que la combustión de los compuestos orgánicos ocurre especialmente a temperaturas por encima de los 200 °C.

Dado que en los experimentos en los que se observa un aumento de peso durante la activación (condiciones de operación en la etapa de activación suaves), la temperatura de pirólisis de 550 °C favorece ligeramente un mayor aumento, y dado que el Grupo GPT en el que se desarrolla el proyecto ya disponía de *char* generado a dicha temperatura, se decide trabajar en el reactor de lecho fijo con un *char* generado en trabajos anteriores a 550 °C.

### 3.2 Resultados de Experimentos de activación de *char* en un reactor de lecho fijo

En este apartado se presentan los resultados obtenidos al activar un *char* preparado previamente a 550 °C en un reactor de lecho fijo con una capacidad de 1,5 g de *char*. En primer lugar, se muestran los perfiles de temperatura en el interior del reactor para los diferentes experimentos realizados, posteriormente se presentan los rendimientos a productos y sus propiedades.

#### 3.2.1 Evolución de la temperatura

En este apartado se muestra la evolución de la temperatura durante la activación del *char* en el lecho fijo. Se compara la evolución temporal de la temperatura en experimentos en los que se emplea la misma temperatura de activación y el mismo tiempo de activación y se varía la concentración de O<sub>2</sub> en la atmósfera de reacción.

Para las condiciones de 200 °C y 30 min de activación, la concentración de O<sub>2</sub> determina la temperatura en el reactor durante la etapa de activación. En el caso de 5% de O<sub>2</sub>, al introducir el O<sub>2</sub> la temperatura sube hasta 217 °C y disminuye hasta la temperatura que se ha fijado para la activación. Mientras que en el caso de 21% de O<sub>2</sub>, la temperatura presenta mayor oscilación costando más tiempo mantener la temperatura del reactor a la temperatura que se ha fijado para la activación. Este efecto de la concentración de O<sub>2</sub> en los perfiles de temperatura se muestra en Figura 12. El aumento de temperatura puede deberse a la exotermicidad de las reacciones que tienen lugar en la etapa de activación, más importantes al aumentar la concentración de O<sub>2</sub>.

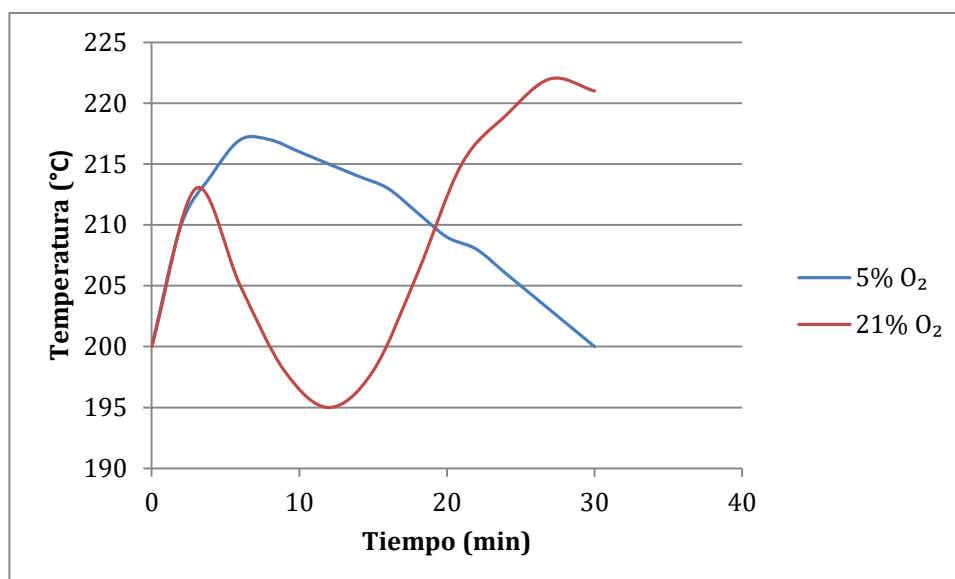


Figura 12 .Variación temporal de la temperatura para los experimentos de activación llevados a cabo a 200 °C y 30 min.

En el caso de la activación llevada a cabo a 350 °C también se observa un aumento de temperatura para un 21% de O<sub>2</sub> (Figura 13). La concentración de 21% de O<sub>2</sub> provoca un efecto más notable al principio de la activación. Una vez finalizadas las reacciones de combustión que pueden ocurrir durante el proceso, la temperatura se estabiliza, obteniendo unos perfiles en el reactor semejantes para ambas concentraciones de O<sub>2</sub>.

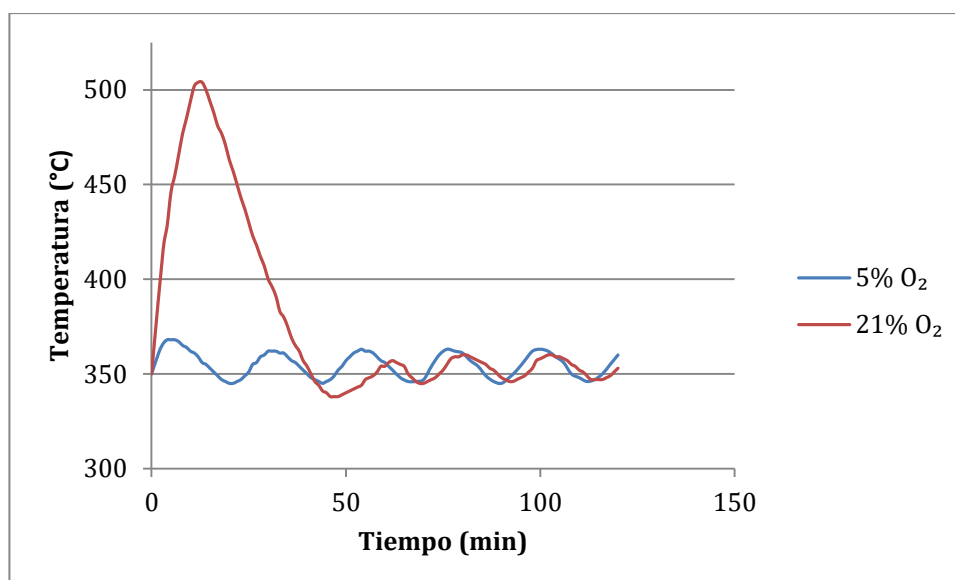


Figura 13. Variación temporal de la temperatura para los experimentos llevados a cabo a 350 °C y 120 min.

En la Figura 14 se representa la evolución de la temperatura en los experimentos realizados bajo las condiciones del punto central (275 °C, 75 min, 13% de O<sub>2</sub>). En este caso también se observa que la temperatura aumenta al principio de experimento y después se estabiliza.

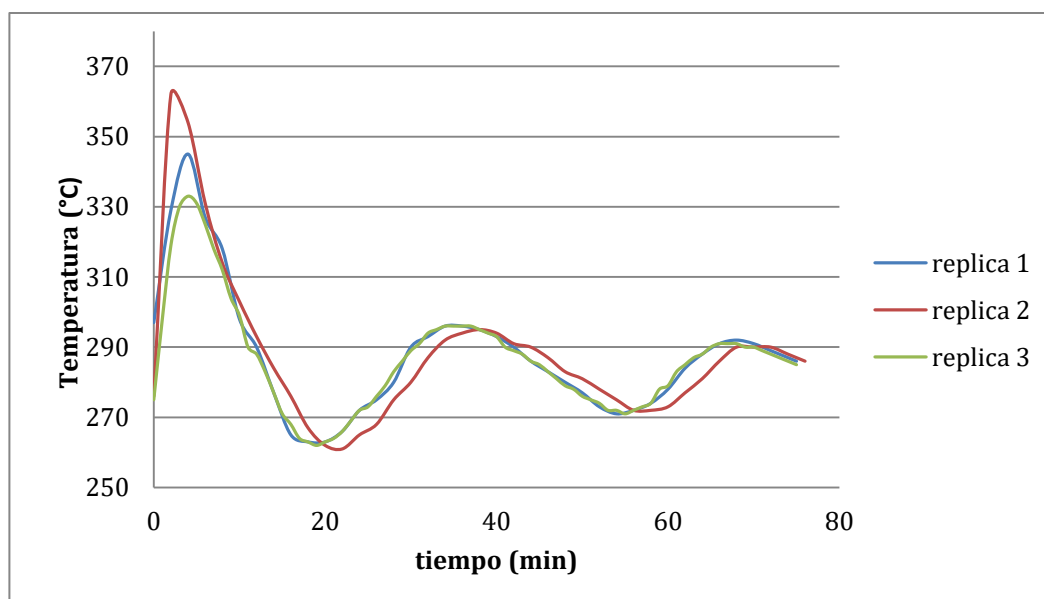


Figura 14. Evolución de la temperatura de activación en los experimentos del punto central.

### 3.2.2 Distribución de productos

En la Tabla 10 se muestra la distribución de productos obtenida en cada experimento. En estos experimentos el rendimiento a *char* activado representa el mismo valor que el rendimiento a *char* en la etapa de activación en los experimentos termogravimétricos, puesto que ahora la materia prima utilizada es *char* y no lodos de EDAR. En concordancia con los resultados obtenidos en dicho estudio, los rendimientos a *char* activado son altos, incluso hay ganancia de masa en algunos experimentos. El análisis de varianza nos informa que, teniendo en cuenta la desviación estándar obtenida en las réplicas realizadas en el punto central, no se puede asegurar que ninguno de los 3 factores que se estudia en esa etapa influye en el rendimiento a *char* activado pero sí en el rendimiento a gas.

Tabla 10. Distribución de productos en los experimentos de activación.

Nº de experimento	Rendimiento a <i>char</i> activado (%)	Rendimiento a gas (%)
1(200_30_5)	101	0,5
2(350_30_5)	97	3,3
3(200_120_5)	99	1,2
4(350_120_5)	89	25,5
5(200_30_21)	98	0,6
6(350_30_21)	92	20,3
7(200_120_21)	97	1,5
8(350_120_21)	75	65,2
Media <sup>a</sup>	98	9,2
Desviación estándar <sup>a</sup>	7	0,6
Coficiente Viabilidad <sup>a</sup>	7	7

<sup>a</sup>Parámetros calculados para el punto central (275\_75\_13).

El rendimiento a gases no condensables es inferior al 10%, excepto en los casos en lo que las condiciones de activación han sido las más severas (350 °C, 30 min y 21% de O<sub>2</sub>, y 350 °C y 120 min para las dos concentraciones de O<sub>2</sub> empleadas). Sabemos que a 350 °C en la etapa de activación, puede ocurrir la combustión de parte de la materia orgánica contenida en el *char*, además alta concentración de O<sub>2</sub> favorece dichas reacciones y por la tanto, la producción de gases. La Figura 15 muestra que el rendimiento a gas aumenta al incrementar la concentración de O<sub>2</sub> y el tiempo de activación si se trabaja a temperaturas de activación de 275 °C, y lo mismo se obtiene para 350 °C, sin embargo, estos dos factores no influyen si la activación ocurre a 200 °C (ver Figura 16).

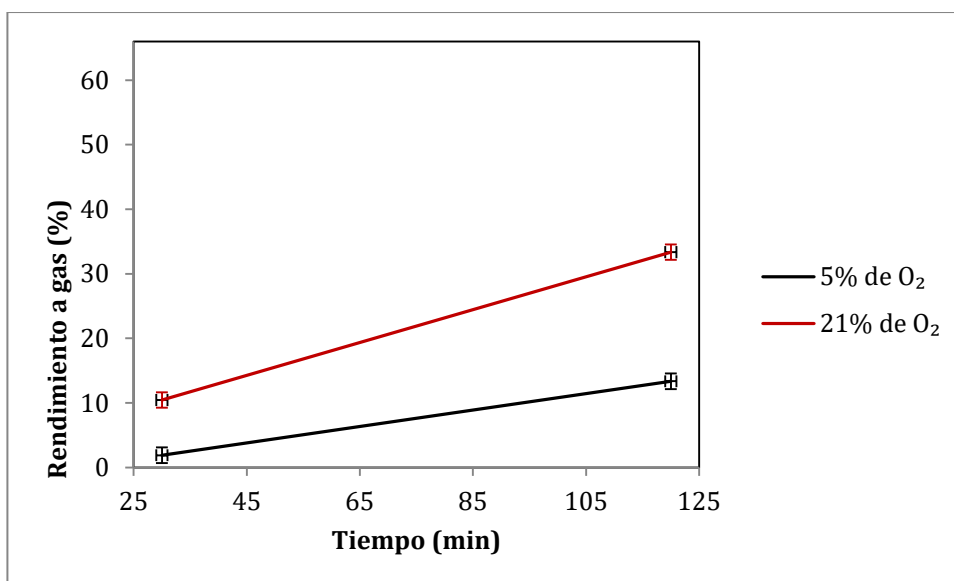


Figura 15. Rendimiento a gas a 275 °C.

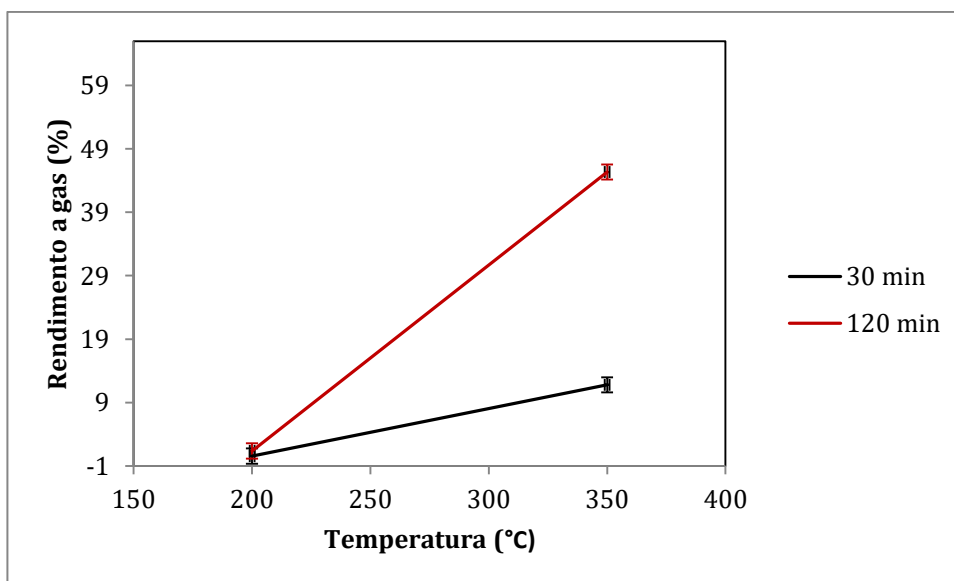


Figura 16. Variación del rendimiento a gas (13% O<sub>2</sub>).

## MEMORIA

En Figura 16, a 200 °C no hay efecto del tiempo de activación sobre el rendimiento a gas. Se trata de una temperatura baja como para que ocurran reacciones de combustión para concentraciones de 13% de O<sub>2</sub> o inferiores. A 275 °C si el resto de condiciones son suaves, tiempos de activación bajos y % O<sub>2</sub> bajos tampoco se observa un rendimiento importante a gas (Figura 16).

Se ha comparado el rendimiento a sólido durante la etapa de activación con los valores obtenidos en el análisis termogravimétrico (Tabla 11). A pesar de las diferencias en cuanto a los valores concretos para unas mismas condiciones de activación, que pueden ser debidas a las propias diferencias de los sistemas experimentales empleados, se observa que la tendencia que sigue el rendimiento a sólido es similar en ambos casos.

Tabla 11. Comparación entre el rendimiento a *char* activado obtenido en termobalanza y en reactor de lecho fijo.

Condición de activación	Rendimiento sólido en activación en termobalanza (%)	Rendimiento a <i>char</i> activado en lecho fijo (%)
(200_30_5)	101,88	100,65
(350_30_5)	91,26	96,79
(200_120_5)	102,57	99,34
(350_120_5)	83,46	89,26
(200_30_21)	102,43	97,95
(350_30_21)	85,94	91,78
(200_120_21)	102,75	96,69
(350_120_21)	81,62	75,00

El análisis de los rendimientos parece mostrar, al igual que en el estudio termogravimétrico, que temperaturas de activación por encima de 275 °C no son apropiadas para lograr la formación de grupos oxigenados en el *char*, dado que comienzan a ser importantes las reacciones de combustión.

### 3.2.3 Caracterización del producto sólido

En este apartado se estudia la influencia de las condiciones experimentales sobre las propiedades del *char* activado obtenido. Además, estas propiedades se comparan con las del *char* de partida (sin activar). Comparando las propiedades del *char* sin activar y activado (mediante un test de rangos múltiples) se han encontrado diferencias significativas en la superficie específica, contenido de oxígeno, nitrógeno y carbono.

En la Tabla 12 se muestran los resultados experimentales de análisis elemental, contenido en cenizas, superficie específica, tamaño medio de poro y volumen de microporos del *char* activado.

Tabla 12. Propiedades del *char* activado.

Nº de experimento	O (%)	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	Cenizas (%)	S <sub>DR</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Tamaño de poro (nm)	Volumen de microporos (cm <sup>3</sup> /g)
1(200_30_5)	2,3	2,74	22,1	0,77	1,66	70,4	113,7	0,726	0,039
2(350_30_5)	3,9	2,70	21,0	0,83	1,39	70,2	118,2	0,717	0,04
3(200_120_5)	2,4	2,82	22,2	0,76	1,61	70,3	108,4	0,714	0,037
4(350_120_5)	6,3	2,84	16,6	0,75	1,28	72,2	124,6	0,733	0,042
5(200_30_21)	3,3	2,69	21,9	0,94	1,65	69,6	105,7	0,709	0,036
6(350_30_21)	5,9	2,18	14,5	0,71	1,40	75,3	95,6	0,718	0,033
7(200_120_21)	4,7	2,68	21,5	0,86	1,62	68,7	106,9	0,722	0,036
8(350_120_21)	6,2	1,07	4,0	0,35	1,51	86,8	61,8	0,767	0,021
Media <sup>a</sup>	6,4	2,67	19,7	0,66	1,49	69,1	117,9	0,718	0,04
Desviación estándar <sup>a</sup>	0,4	0,02	0,3	0,04	0,07	0,8	0,9	0,006	0,00
Coeficiente Viabilidad <sup>a</sup>	7	1	2	6	5	1	1	1	0
<i>Char</i> sin activar	1,8	2,7	22,1	1,0	1,6	70,8	112,6	0,715	0,038

<sup>a</sup>Parámetros calculados para el punto central (275\_75\_13).

#### a) Análisis elemental

De acuerdo a los resultados obtenidos, las condiciones de activación tienen efecto significativo sobre el contenido en nitrógeno (N), carbono (C) y oxígeno (O) pero no sobre el contenido en hidrógeno (H) y azufre (S).

Se observa un aumento del contenido en oxígeno del *char* activado con las tres variables estudiadas, siendo la temperatura de activación la que mayor efecto provoca (Figura 17). La tendencia para el nitrógeno y el carbono es similar entre ellos pero opuesta a la observada para el oxígeno. El contenido en N y C disminuyen con las tres variables de operación. El contenido en S también disminuye con la temperatura. Todo parece indicar que al aumentar la severidad de la etapa de activación se favorecen las reacciones de combustión tanto del C del N como del S, provocando un descenso de estos elementos y por lo tanto un aumento del contenido en O.

Sin embargo, es importante destacar que para una temperatura de activación de 200 °C no hay efecto ni del tiempo de activación ni de la concentración de oxígeno sobre el contenido en N y C, sin embargo, sí se observa en la Figura 17 un aumento del contenido en oxígeno al aumentar dichos factores. Por lo tanto, es posible que una temperatura de activación suave

## MEMORIA

provoque un aumento de los grupos oxigenados en la superficie del *char*. En las Figura 18 y Figura 19 se muestra cómo influye la temperatura de activación sobre el contenido de N y C.

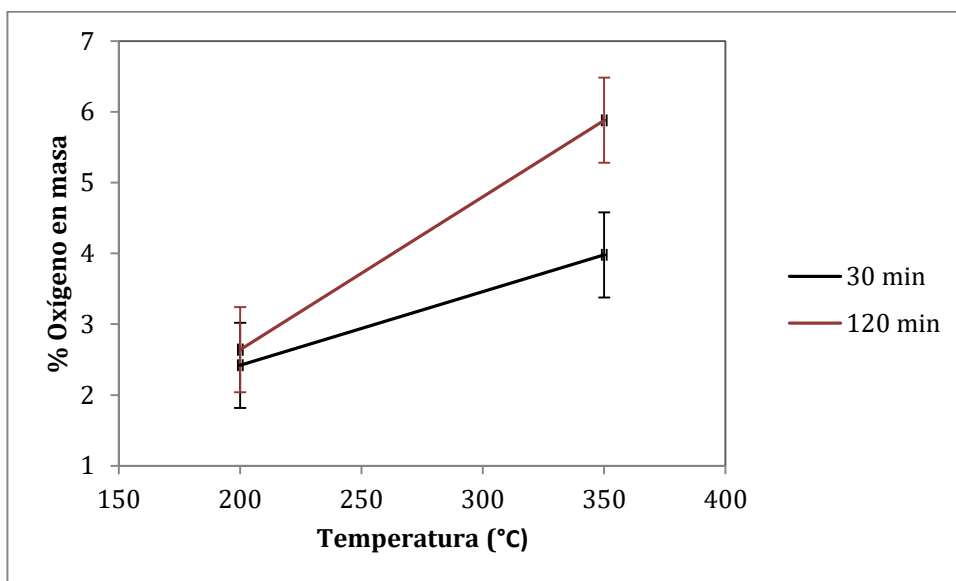


Figura 17. Variación de contenido de oxígeno a condición de 5% O<sub>2</sub>.

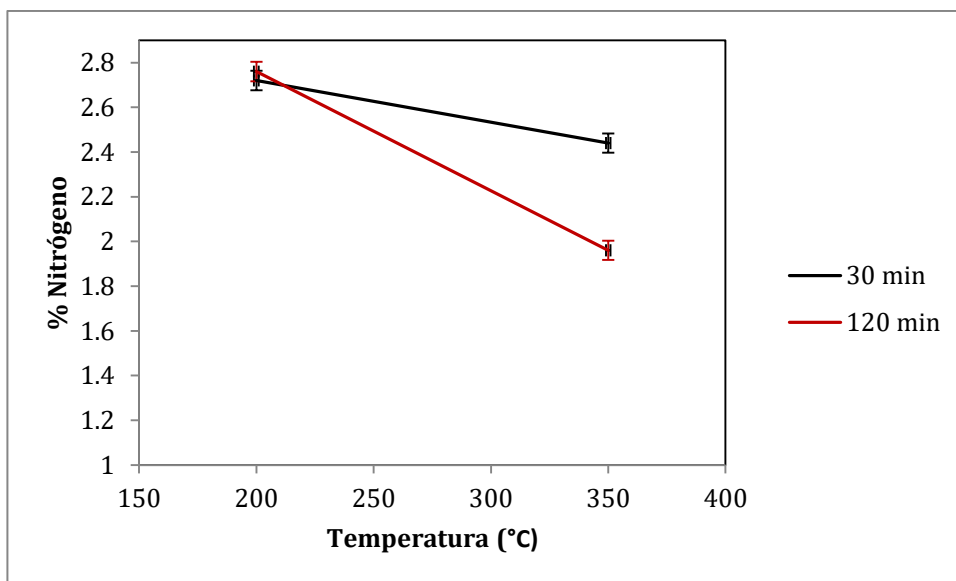


Figura 18. Variación de contenido de nitrógeno a condición de 13% O<sub>2</sub>.

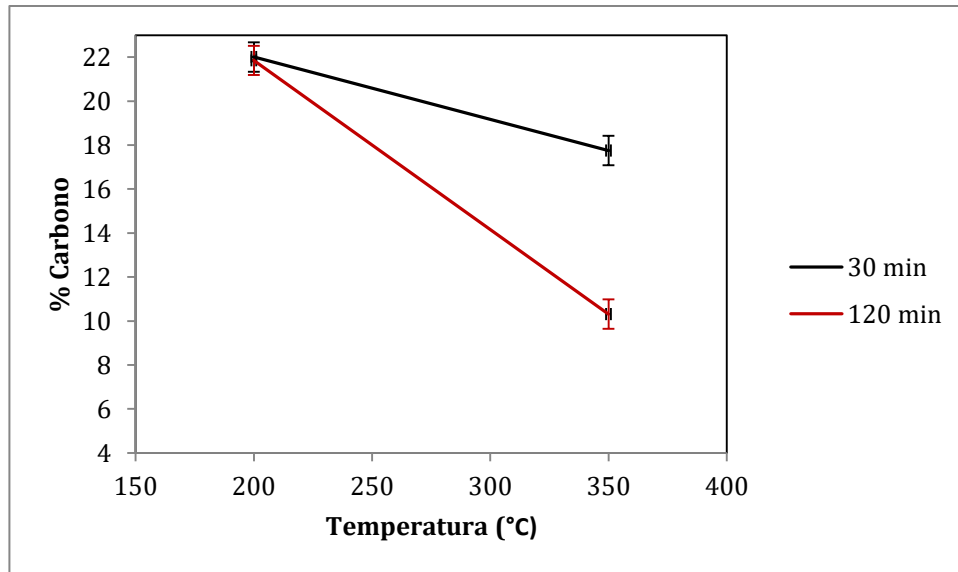


Figura 19. Variación de contenido de carbono a condición de 13% O<sub>2</sub>.

Si se compara el análisis elemental del *char* antes y después de ser sometido a activación, se observa que la activación únicamente tiene efecto sobre el contenido en O, N y C. En las Figura 20, Figura 21 y Figura 22 se comparan los valores de las propiedades del *char* activado y sin activar. Condiciones de activación severa, sobre todo en términos de temperatura y concentración de O<sub>2</sub>, dan lugar a un *char* activado con un contenido en C y N menor que el *char* de partida y un contenido en O mayor.

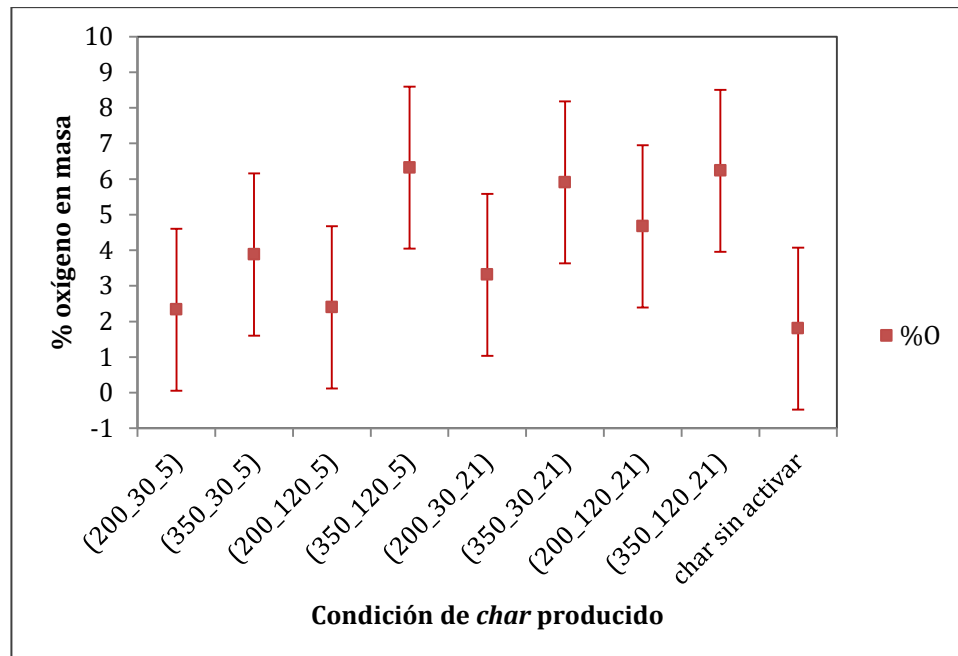


Figura 20. Comparación de contenido de oxígeno del *char* activado respecto el *char* sin activar.



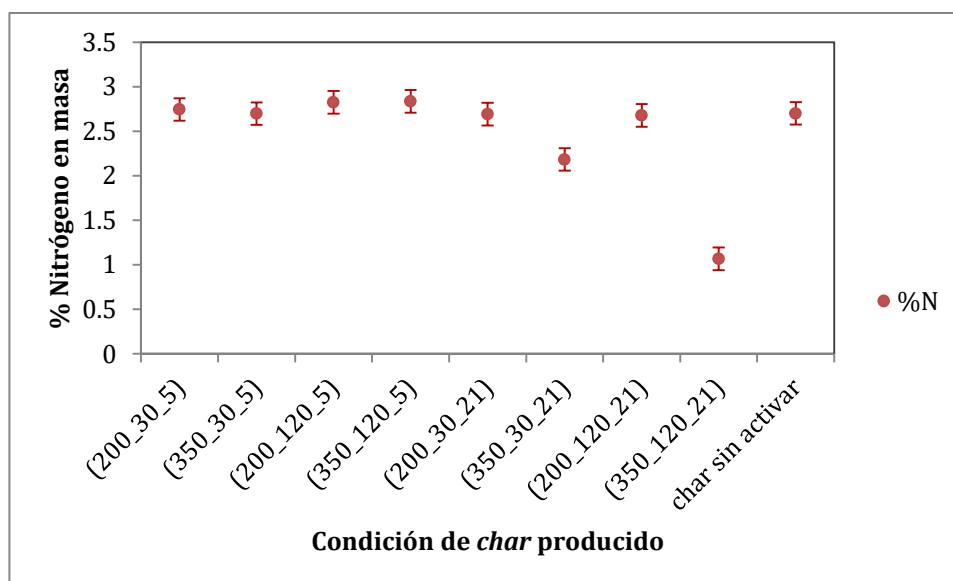


Figura 21. Comparación de contenido de nitrógeno del *char* activado respecto el *char* sin activar.

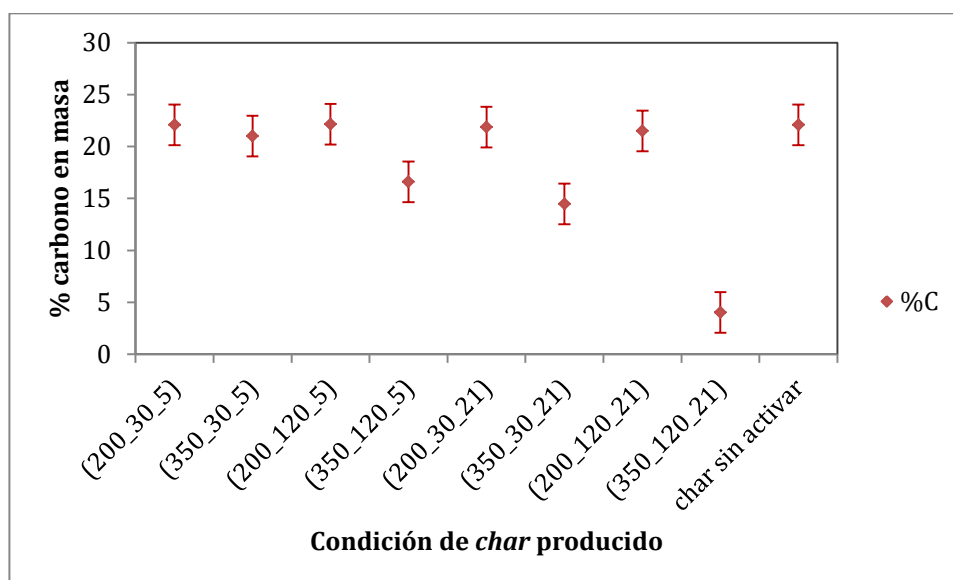


Figura 22. Comparación de contenido de carbono del *char* activado respecto el *char* sin activar.

## b) Contenido en cenizas

La evolución del contenido en cenizas confirma las tendencias observadas en las variables anteriores. Se observa un aumento importante del contenido en cenizas para aquellas condiciones de operación en las que las reacciones de combustión comienzan a tener importancia (Figura 23).

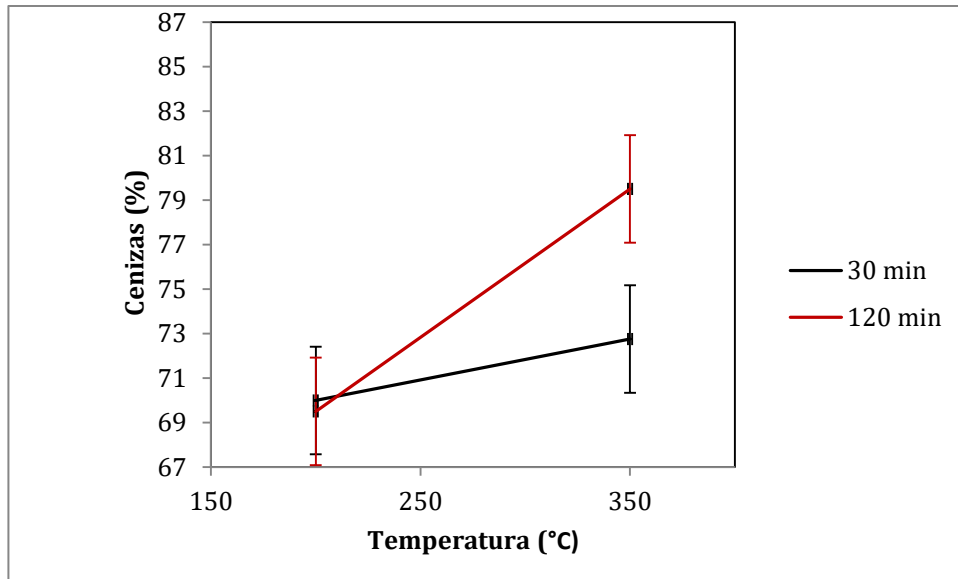


Figura 23. Variación del contenido en cenizas en el *char* activado (13% O<sub>2</sub>).

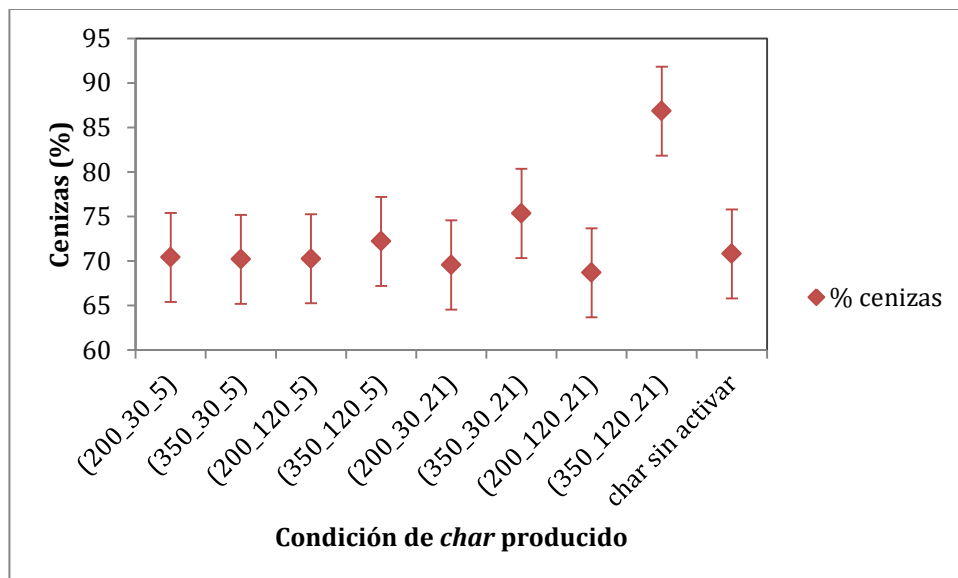


Figura 24. Comparación de contenido en cenizas del *char* activado respecto el *char* sin activar.

Según la Figura 24, el contenido de cenizas no varía mucho respecto el *char* sin activar salvo para condiciones muy severas (350 °C, 120 min y 21% de O<sub>2</sub>). Podemos decir que estas condiciones de operación son en las que las reacciones de combustión tienen mucha importancia.

### c) Superficie específica

Al aumentar la severidad de las condiciones de operación en la activación se observa un descenso de la superficie específica, en esos casos la materia orgánica se consume con el oxígeno y se obtiene un *char* con un contenido en cenizas demasiado alto y por lo tanto con baja superficie específica (Figura 25).

## MEMORIA

La activación con oxígeno en condiciones suaves no provoca un aumento de la superficie específica del *char* si lo comparamos con el *char* sin activar (ver Figura 26). Por lo tanto, al contrario que en otras biomásas, este tipo de activación no aumenta la superficie específica en los lodos, debido fundamentalmente a que se trata de una biomasa residual que en sí misma tiene un alto contenido en cenizas. En el ANEXO III se muestra en mayor detalle el análisis de varianza realizado para esta propiedad. Sin embargo, hay que destacar que la retención de  $\text{NH}_4^+$  utilizando *char* se debe en mayor medida a la presencia de grupos funcionales oxigenados que a la superficie específica.

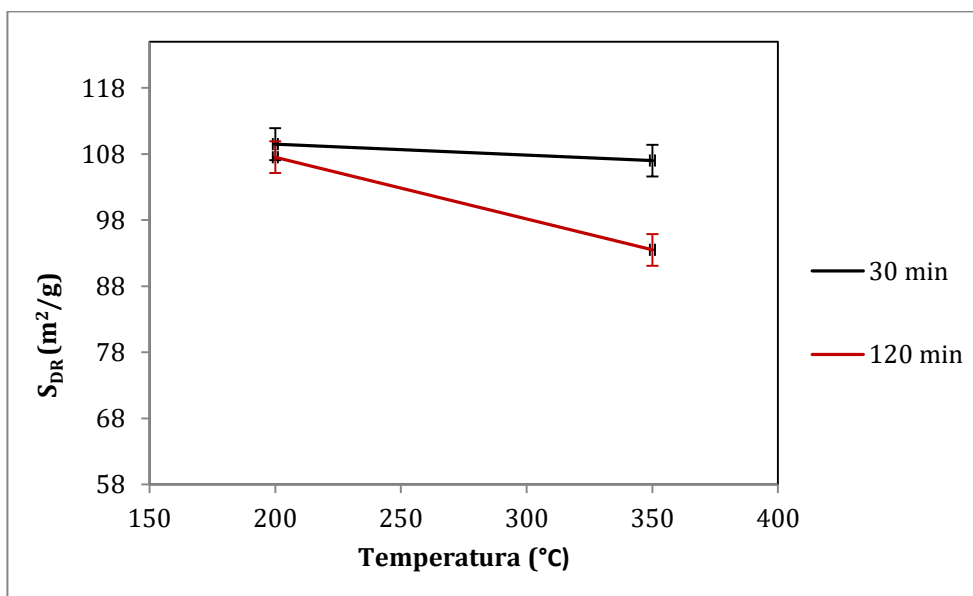


Figura 25. Variación de  $S_{DR}$  del *char* activado (13%  $\text{O}_2$ ).

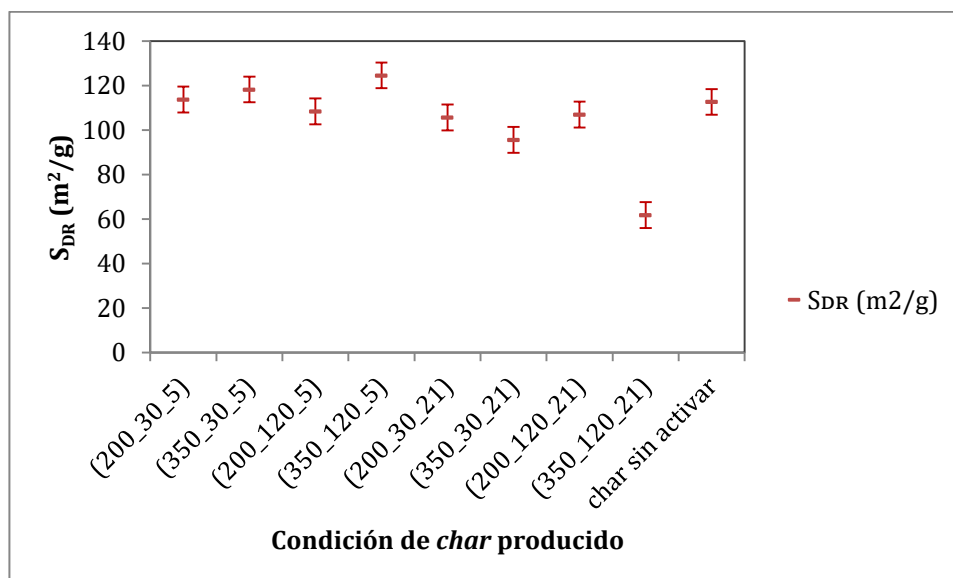


Figura 26. Comparación de superficie específica del *char* activado respecto del *char* sin activar.

d) Tamaño de poro y volumen de microporos

El análisis estadístico realizado revela que las condiciones de operación de la etapa de activación tienen efecto sobre el volumen de microporos, pero no sobre el tamaño medio de poro. Se observa un descenso del volumen de poros al aumentar la severidad de las condiciones de operación en la etapa de activación, lo que concuerda con el descenso de la superficie específica. La Figura 27 muestra a modo ejemplo esta variación.

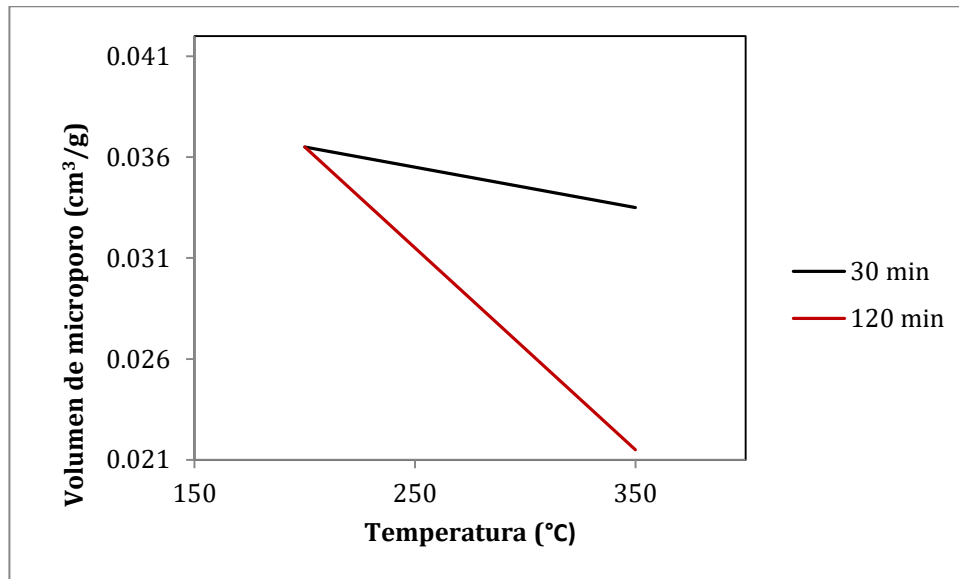


Figura 27. Variación del volumen de microporos del char activado (21% O<sub>2</sub>)

De acuerdo con el análisis de varianza unifactorial, no se observan diferencias en cuanto al tamaño medio de poro del char antes y después de la etapa de activación. Por el contrario, se ha observado en Figura 28 que el volumen de microporos disminuye respecto del char de partida cuando la concentración de oxígeno es alta (21%).

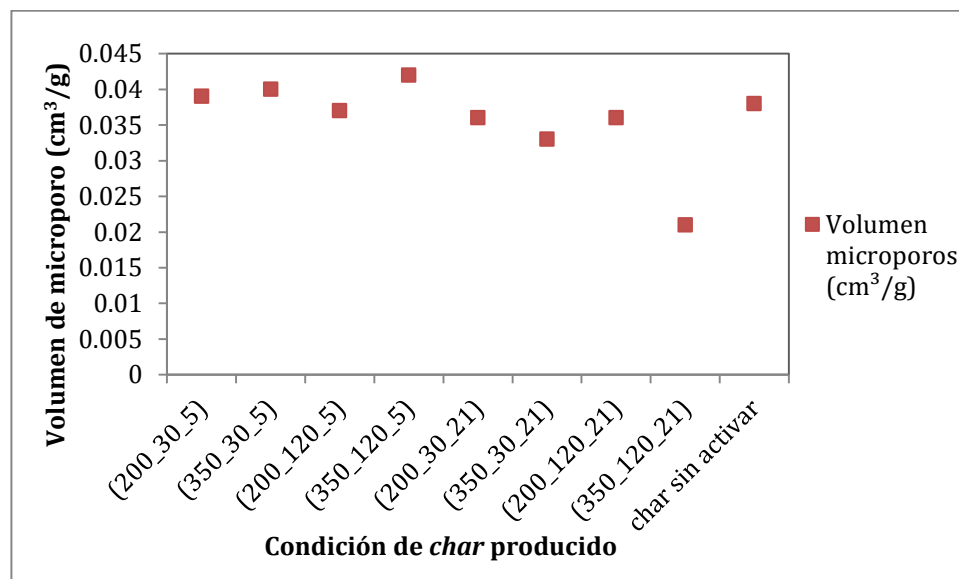


Figura 28. Comparación de volumen de microporo del char activado respecto el char sin activado.

## e) Espectroscopia FTIR

El análisis FTIR permite identificar grupos funcionales en la estructura orgánica. Comparando el espectro de FTIR para *char* activados y sin activar se observa que, para cualquiera de las condiciones utilizadas en la etapa de activación, se obtiene una mayor absorbancia para las muestras activadas en la banda de 1200 a 800  $\text{cm}^{-1}$ . Esta banda es característica de grupos funcionales oxigenados (ácidos carboxílicos, éteres) y también de estructuras aromáticas[21]. En la Figura 29 se comparan a modo de ejemplo el FTIR del *char* activado en las condiciones más severas con el *char* activado en las condiciones más suaves y con el *char* sin activar. Los espectros para el resto de *char* activados se presentan en el ANEXO III.

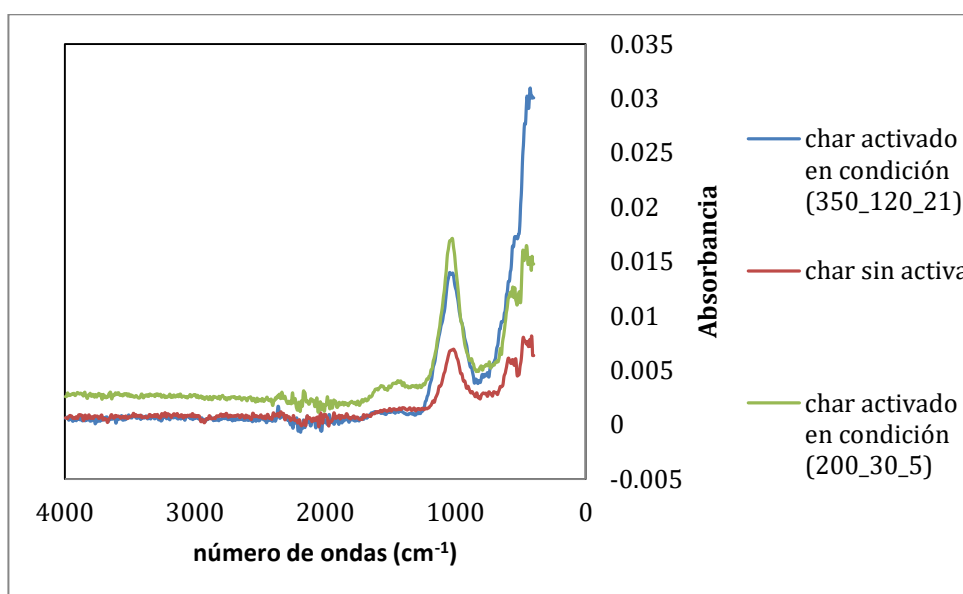


Figura 29. Espectros FTIR para el *char* activado bajo las condiciones más severas, más suaves y el *char* sin activar.

El *char* activado bajo las condiciones más suaves muestra además una ligera absorbancia en la banda entre 1600-1400  $\text{cm}^{-1}$ , que también corresponde a grupos funcionales oxigenados (alcoholes y ácidos carboxílicos). Aunque se observa diferencias en cuanto a grupos funcionales al llevar a cabo la activación, las diferencias entre *char* activados bajo distintas condiciones de temperatura, tiempo y concentración de oxígeno no son muy claras. Por ese motivo, sería recomendable realizar un análisis de Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS) para confirmar las tendencias observadas, ya que es una técnica más precisa para distinguir grupos funcionales en la superficie y cuantificarlos.

### 3.2.4 Caracterización del producto de gaseoso

#### a) Composición del producto gaseoso

Los gases que se han identificado y cuantificado a la salida del reactor de lecho fijo son  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$ , además de  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$ . En la Figura 30 se muestra la evolución de la composición del producto gaseoso que se obtiene para una de los experimentos realizados bajo las condiciones del punto central ( $275^\circ\text{C}$ , 90 min y 13% de  $\text{O}_2$ ). El  $\text{N}_2$  que se introduce no participa en las reacciones de activación. Por lo tanto, la variación en su proporción volumétrica en el producto gaseoso se debe a la generación o consumo del resto de gases por lo que no se ha mostrado su evolución en la Figura 30. Se observa como al inicio de la etapa de activación se consume por completo todo el  $\text{O}_2$  que se introduce y se genera fundamentalmente  $\text{CO}_2$ .

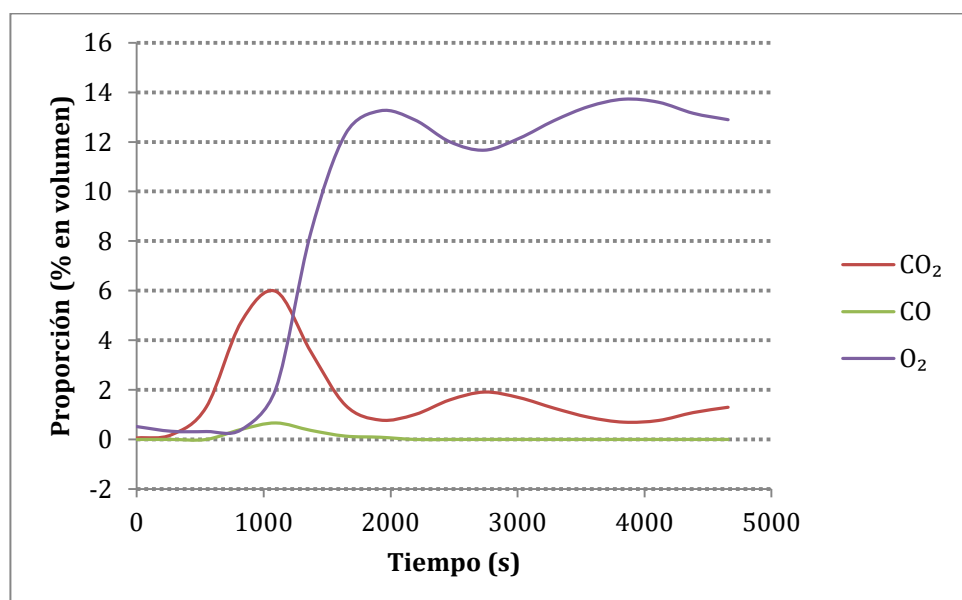


Figura 30. Evolución de la composición del gas obtenido bajo las condiciones del punto central.

En el caso de activación a  $200^\circ\text{C}$ , con 5% de  $\text{O}_2$  durante 30 min (Figura 31), se observa que al principio se ha consumido una parte importante del  $\text{O}_2$  que se alimenta pero apenas se genera  $\text{CO}_2$  ni  $\text{CO}$ .

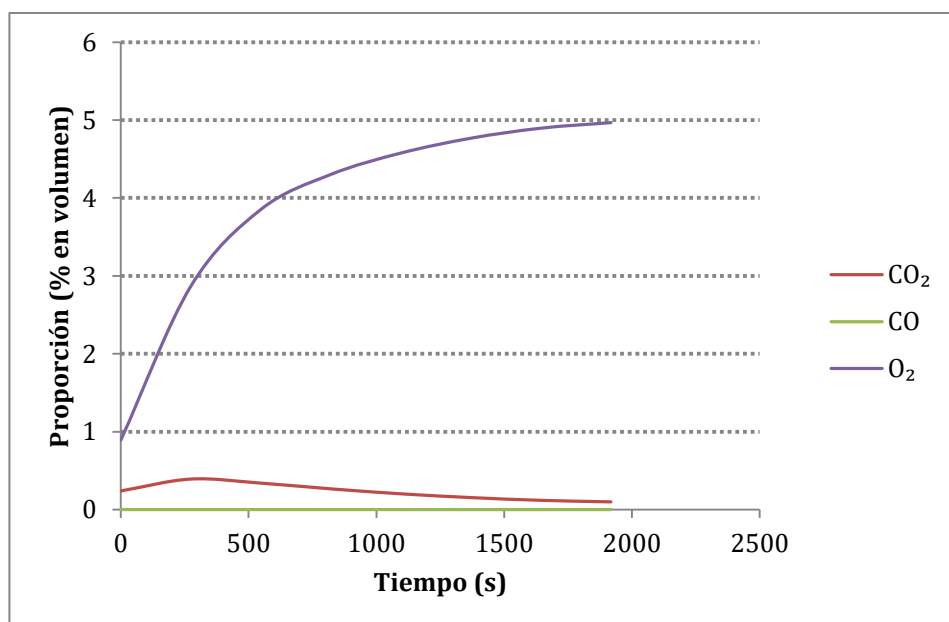


Figura 31. Evolución de la composición del gas obtenido bajo las condiciones (200\_30\_5).

En la Tabla 13, se muestran los datos de rendimiento a CO<sub>2</sub> y CO en los experimentos de activación.

Tabla 13. Rendimientos a CO<sub>2</sub> y CO.

Nº de experimento	Rendimiento a CO <sub>2</sub> (%)	Rendimiento a CO (%)
1(200_30_5)	0,5	0,0
2(350_30_5)	3,2	0,1
3(200_120_5)	1,2	0,0
4(350_120_5)	24,3	1,1
5(200_30_21)	0,6	0,0
6(350_30_21)	19,3	1,0
7(200_120_21)	1,5	0,0
8(350_120_21)	62,6	2,7
Media <sup>a</sup>	8,8	0,5
Desviación estándar <sup>a</sup>	0,6	0,2
Coeficiente Viabilidad <sup>a</sup>	6,8	32,8

<sup>a</sup>Parámetros calculados para el punto central (275\_75\_13).

#### b) Rendimiento a CO<sub>2</sub>

Según la Figura 32 el rendimiento a CO<sub>2</sub> aumenta de forma significativa con la temperatura de activación. Para una temperatura de activación de 200 °C no hay efecto del tiempo sobre el rendimiento a CO<sub>2</sub>. Al igual que en el caso del rendimiento total a gases no condensables, la temperatura no es lo suficientemente alta como para que se oxide a CO<sub>2</sub>, con la cantidad de O<sub>2</sub> disponible, el C presente en el *char*. Para concentraciones de O<sub>2</sub> del 13% o superiores, el rendimiento a CO<sub>2</sub> aumenta al aumentar la temperatura y el tiempo de activación.

Generalmente, el rendimiento a  $\text{CO}_2$  aumenta al aumentar la concentración de oxígeno excepto a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  (ver Figura 32).

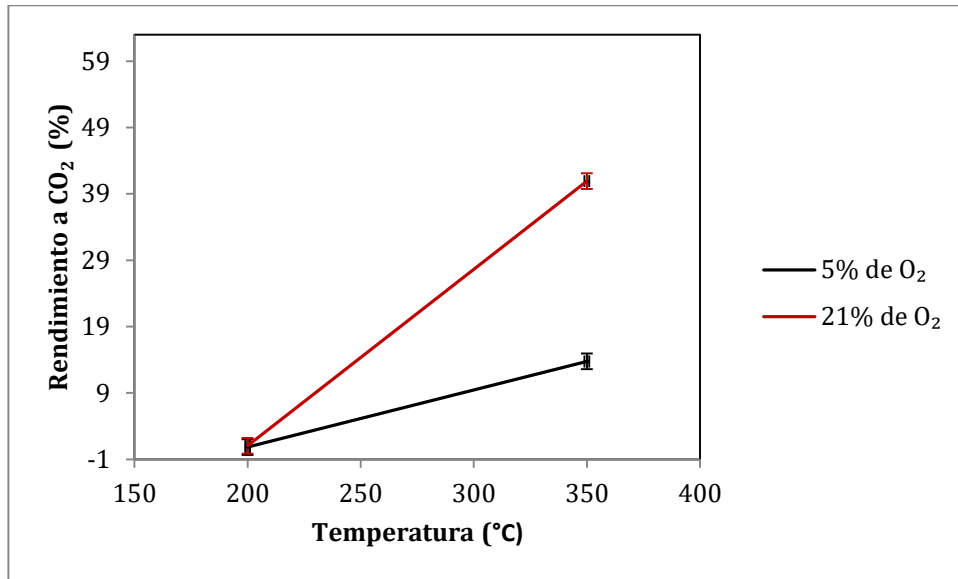


Figura 32. Variación del rendimiento a  $\text{CO}_2$  (75 min).

Para temperaturas de  $275\text{ }^\circ\text{C}$  y concentración baja de  $\text{O}_2$  apenas se genera  $\text{CO}_2$  (ver Figura 33).

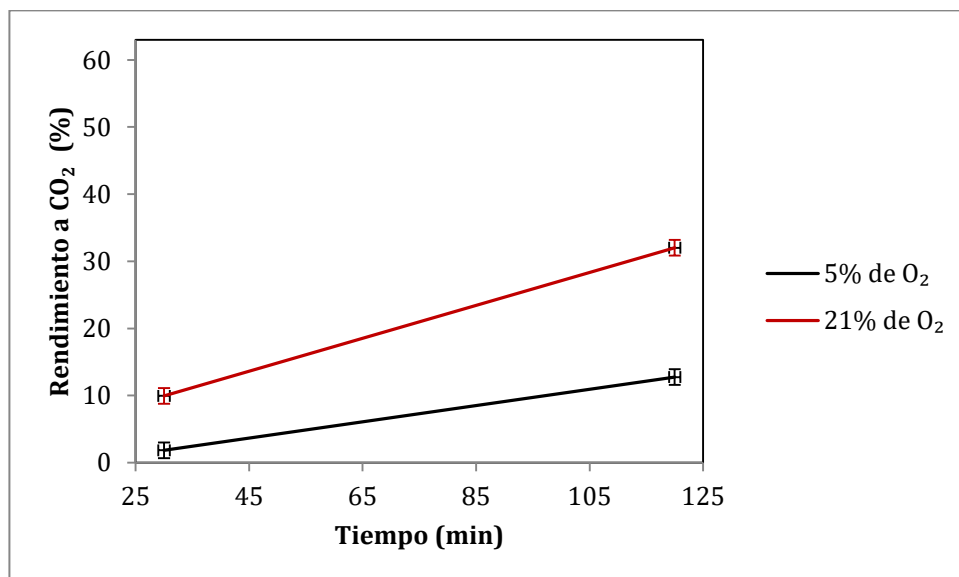


Figura 33. Variación del rendimiento a  $\text{CO}_2$  ( $275\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Por lo tanto para condiciones de activación suaves,  $200\text{ }^\circ\text{C}$  para cualquier concentración de  $\text{O}_2$ , y  $275\text{ }^\circ\text{C}$  con concentraciones de  $\text{O}_2$  bajas, apenas se genera  $\text{CO}_2$ .



## c) Rendimiento a CO.

Al igual que en el caso del rendimiento total a gases no condensables y rendimiento a  $\text{CO}_2$ , en 200 °C, la temperatura no es lo suficientemente como para que se oxide a CO, con la cantidad de  $\text{O}_2$  disponible, el C presente en el *char*. Los efectos sobre el CO son semejantes a los observados sobre el  $\text{CO}_2$ , aunque el rendimiento a CO es inferior (ver Figura 34 y Figura 35).

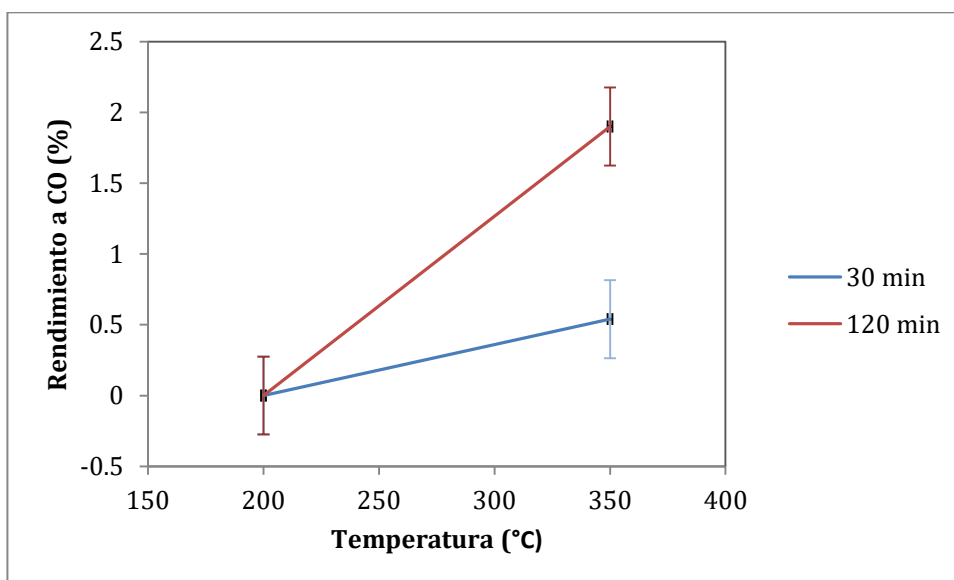


Figura 34. Variación del rendimiento a CO (13%  $\text{O}_2$ ).

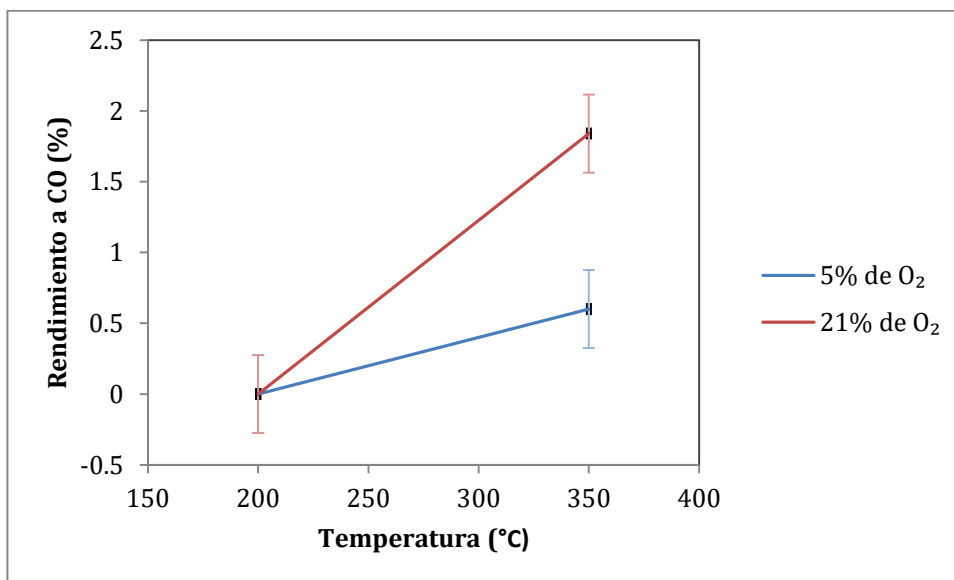


Figura 35. Variación del rendimiento a CO (75 min).

La interacción entre el tiempo de activación y la temperatura y la interacción entre concentración de  $\text{O}_2$  y temperatura dan el mismo efecto para rendimiento a  $\text{CO}_2$ , rendimiento a CO y efectivamente para rendimiento a gas.

## d) Oxígeno consumido

Se calcula la cantidad de  $O_2$  necesaria para formar los moles de  $CO_2$  y  $CO$  generados en la etapa de activación y se calcula el porcentaje que supone dicha cantidad con respecto al  $O_2$  consumido en el proceso. En general, se observa que ese porcentaje es inferior al 100 %. Este hecho puede ser debido en parte a que el  $O_2$  reacciona con otros elementos del *char* para generar gases que no se han cuantificado en el proceso, como por ejemplo  $NO$ ,  $SO_2$ , pero también podría deberse a que parte del  $O_2$  se queda quimisorbido en la superficie del *char*. Según sean las condiciones de activación predominará uno u otro efecto.

El análisis de los resultados muestran que el porcentaje del  $O_2$  consumido que se utiliza para formar  $CO_2$  y  $CO$  es mucho menor a temperaturas de activación bajas (ver Figura 36), además, mediante balances atómicos, se obtiene que la desaparición de N y S del *char* a esas temperaturas es muy baja, lo que parece apoyar el hecho de que el  $O_2$  podría quedar adsorbido en el *char*. Esta hipótesis concordaría con el aumento de masa observada en los análisis termogravimétricos en condiciones de activación suaves. Los resultados de los balances atómicos se muestran en el ANEXO III.

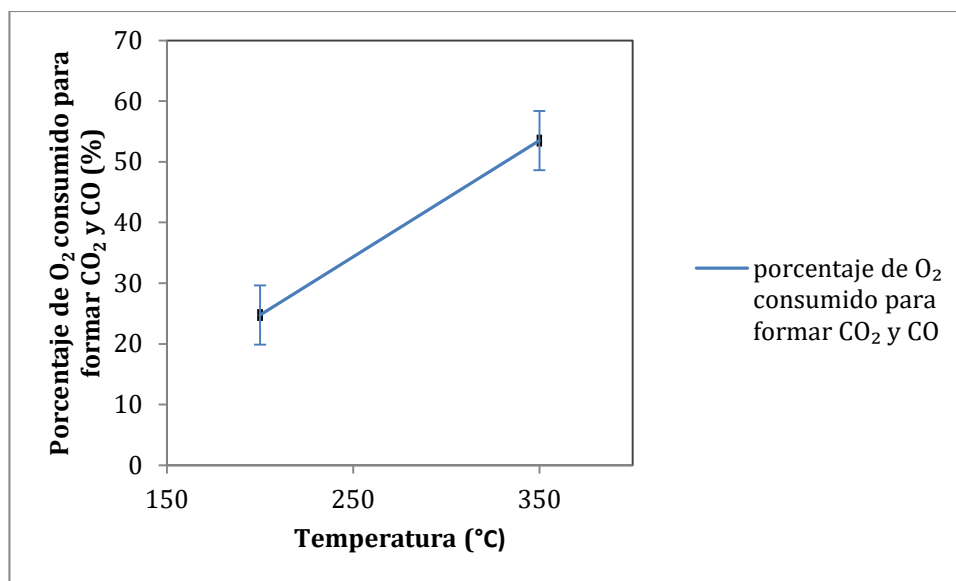


Figura 36. Porcentaje del oxígeno consumido utilizado para formar  $CO$  y  $CO_2$  (75 min; %  $O_2$ :13%).

Por otro lado, se ha determinado el porcentaje que supone el oxígeno consumido en la etapa de activación con respecto al  $O_2$  estequiométrico necesario para la combustión completa del *char*, observándose que en condiciones de activación severas se alcanzan valores altos, en torno al 70%. En la Figura 37, a modo de ejemplo se muestra la evolución del indicado porcentaje con la temperatura de activación para un tiempo de activación de 75 min. Los resultados obtenidos en todos los experimentos se presentan en el ANEXO III.

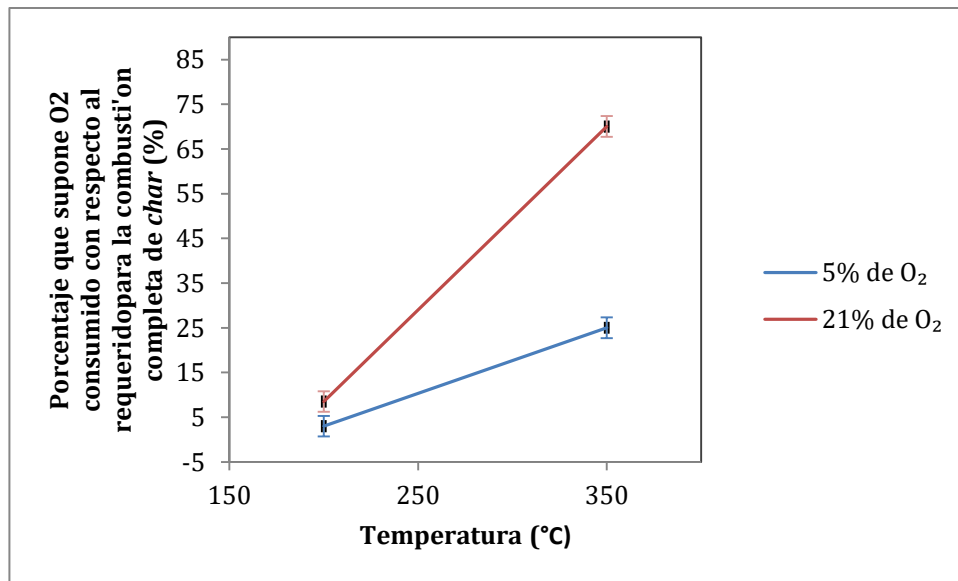


Figura 37. Porcentaje que supone el O<sub>2</sub> consumido con respecto al requerido para la combustión completa del *char*.

## 4 CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTUROS

### 4.1 Conclusiones

El análisis termogravimétrico muestra un aumento de peso en la etapa de activación cuando esta se lleva a cabo bajo condiciones de operación suaves, temperatura por debajo de 275 °C y concentraciones de O<sub>2</sub> bajas. Este aumento es debido a que parte del oxígeno se ha incorporado al sólido, bien formando óxidos con la materia inorgánica o aumentando los grupos funcionales oxigenados de la materia orgánica, siendo esto último el objetivo que se persigue en este Trabajo. Condiciones de operación más severas favorecen las reacciones de combustión de los elementos del *char* provocando un descenso de peso.

La temperatura de activación es el factor más influyente en las variaciones de peso durante la etapa de activación.

Los resultados obtenidos en el reactor de lecho fijo en cuanto a rendimiento a productos confirman que condiciones de activaciones suaves, 200 °C para cualquier concentración de O<sub>2</sub>, y 275 °C con concentraciones de O<sub>2</sub> bajas, no son suficientes para que ocurran de forma significativa reacciones de combustión del C, N, y S. Sin embargo, sí que se observa un consumo de O<sub>2</sub> que podría deberse a su quimisorción en el *char*, lo que a su vez, podría provocar un aumento de grupos oxigenados en la superficie del *char*.

Los porcentajes de O<sub>2</sub> consumido para formar CO<sub>2</sub> y CO son inferiores al 100 % en todos los experimentos realizados. Este hecho puede ser debido en parte a que el O<sub>2</sub> reacciona con otros elementos del *char* para generar gases que no se han cuantificado en el proceso, como por ejemplo NO, SO<sub>2</sub>, pero también podría deberse a que parte del O<sub>2</sub> se queda quimisorbido en la superficie del *char*.

En cuanto a las propiedades del *char* se observa que la activación con O<sub>2</sub> no mejora la superficie específica del *char*, pero sí supone un aumento de su contenido en oxígeno. Este aumento cuando las condiciones de activación son severas es debido al descenso del contenido de otros elementos debido a su combustión. Sin embargo, en condiciones suaves de activación podría deberse también a la formación de grupos oxigenados en la superficie. El análisis de FTIR de los *char* muestra que los activados bajo las condiciones más suaves presentan una ligera absorbanza en la banda entre 1600-1400 cm<sup>-1</sup>, que corresponde a grupos funcionales oxigenados (alcoholes y ácidos carboxílicos). Aunque se observa diferencias en cuanto a grupos funcionales al llevar a cabo la activación, las diferencias entre *char* activados bajo distintas condiciones de temperatura, tiempo y concentración de oxígeno no son muy claras. Por ese motivo, sería recomendable realizar un análisis de Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS) para confirmar las tendencias observadas, ya que es una técnica más precisa para distinguir grupos funcionales en la superficie y cuantificarlos.

Del estudio preliminar llevado a cabo en este trabajo se concluye que unas condiciones suaves en la etapa de activación, temperatura de activación por debajo de 275 °C con porcentaje de

## MEMORIA

O<sub>2</sub> por debajo del 13% puede provocar un aumento de los grupos oxigenados en la superficie del *char* favoreciendo su uso para retener el NH<sub>4</sub><sup>+</sup> contenido en la FLD. Este trabajo permitirá seleccionar las condiciones de operación en la etapa de activación para llevar a cabo el proceso en reactores de laboratorio de mayor capacidad (300-600 g) con el fin de obtener la cantidad de *char* necesaria para estudiar el proceso de adsorción de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

### 4.2 Trabajos futuros

Sería recomendable realizar un análisis de Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS) a los *char* activados para confirmar y cuantificar la creación de grupos oxigenados funcionales en la superficie del *char*.

Llevar a cabo la activación en *char* preparados a temperaturas de pirólisis inferiores a 550 °C en el reactor de lecho fijo utilizado en este trabajo, con el fin de confirmar el efecto de la temperatura de pirólisis sobre la formación de grupos oxigenados.

Estudiar la retención de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> con los *char* activados con oxígeno. Determinar isothermas y cinéticas de adsorción.

## 5 NOMENCLATURA

$\eta_{\text{sólido en pirólisis}}$	Rendimiento a sólido sobre la cantidad de lodo alimentada.
$masa_{\text{final pirólisis}}$	Masa de <i>char</i> de lodo a final de la etapa de pirólisis.
$masa_{\text{inicial}}$	Masa inicial de muestra de lodo de EDAR utilizado.
$\eta_{\text{total activado}}$	Rendimiento total a sólido incluyendo las dos etapas del proceso pirólisis y activación.
$masa_{\text{final activado}}$	Masa de <i>char</i> activado a final de la etapa de activación.
$\eta_{\text{sólido en activación}}$	Rendimiento a sólido en la etapa de activación.
$\eta_{\text{sólido al inicio de activación}}$	Porcentajes de <i>char</i> de lodo al inicio de la activación.
$\eta_{\text{gas}}$	Rendimiento másico a gases no condensable generados.
$masa_{\text{gas}}$	Masa total gases no condensables generados.
$masa_{\text{char alimentado}}$	Masa de <i>char</i> introducido en el reactor.
$\eta_{\text{char activado}}$	Rendimiento másico a <i>char</i> activado respecto de la cantidad de <i>char</i> y alimentados.
$masa_{\text{char activado}}$	Masa de <i>char</i> activado.
$\eta_{\text{líquido}}$	Rendimiento másico a líquido.
$\%O_2 \text{ consumido para formar } CO_2 \text{ y } CO$	El $O_2$ consumido para $CO_2$ y $CO$ producido sobre cantidad total $O_2$ consumido.
$O_2 \text{ necesario para formar } CO_2 \text{ y } CO$	Cantidad total de $O_2$ para $CO_2$ y $CO$ producido.
$O_2 \text{ consumido total}$	Cantidad total de $O_2$ consumido.
$\%O_2 \text{ consumido respecto al estequiométrico}$	Porcentaje que supone el $O_2$ consumido sobre del $O_2$ estequiométrico de la combustión completa del <i>char</i> .
$O_2 \text{ estequiométrico de combustión completa}$	Cantidad de $O_2$ estequiométrica de la combustión completa del <i>char</i> .

## ACRÓNIMOS

TFG	Trabajo Fin de Grado
GPT	Grupo Procesos Termoquímicos
EDAR	Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales
PNIR	Plan Nacional Integrado de Residuos
PEMAR	Plan Estatal Marco de Gestión de Residuos
FSD	Fracción sólida digerida
FLD	Fracción líquida digerida
PCS	Poder Calorífico Superior
PID	Proporcional Integral Derivativo
(Micro-GC)	Microcromatógrafo de gases portátil.
FTIR	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

## 6 BIBLIOGRAFÍA

1. Fonts, I., et al., *Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012. **16**: p. 2781-2805.
2. Ministerio de Agricultura y Pesca Alimentación y Medio Ambiente, *Plan Estatal Marco de Gestión de Residuos (PEMAR)*, 2016. p. 182.
3. Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino. *Caracterización de los lodos de depuradoras henerados en España*. 2009; Available from: [http://www.mapama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/prevencion-y-gestion-residuos/Caracterizaci%C3%B3n de los lodos de depuradoras generados en Espa%C3%B1a \(NIPO 770-10-256-5\) tcm7-183315.pdf](http://www.mapama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/prevencion-y-gestion-residuos/Caracterizaci%C3%B3n%20de%20los%20lodos%20de%20depuradoras%20generados%20en%20Espa%C3%B1a%20(NIPO%20770-10-256-5).tcm7-183315.pdf).
4. Ministerio de Agricultura y Pesca Alimentación y Medio Ambiente. *Lodos de depuración de agua residuales*. Available from: <http://www.mapama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/prevencion-y-gestion-residuos/flujo/lodos-depuradora/>.
5. Mecalff & Eddy Inc, G.T., Franklin L. Burton, H. David Stensel, Ryujiro Tsuchihashi, *Wastewater Engineering: Treatment and resource recovery*. Civil Engineering, ed. M.G. Hill2013, United States: McGraw-Hill Education - Europe.
6. José Manuel Castro Moreno, M.J.L.P., Carlos Martí Rodríguez, Alfonso Muñoz Vicente, *Sistema de reducción de lodos en tratamientos de agua residuales*, 2011. p. 145.
7. Czajczyńska, D., et al., *Potential of Pyrolysis Processes in the Waste Management Sector*. Thermal Science and Engineering Progress, 2017.
8. Paolo De Filippis, L.D.P., Elisabetta Petrucci, Marco Scarsella, Nicola Verdone, *Production and characterization of adsorbent materials from sewage sludge by pyrolysis*. Chemical Engineering Transaction, 2013. **32**: p. 6.
9. Hale, S.E., et al., *The sorption and desorption of phosphate-P, ammonium-N and nitrate-N in cacao shell and corn cob biochars*. Chemosphere, 2013. **91**(11): p. 1612-1619.
10. Masulili, A., W.H. Utomo, and S. MS, *Rice Husk Biochar for Rice Based Cropping System in Acid Soil I. The Characteristics of Rice Husk Biochar and Its Influence on the Properties of Acid Sulfate Soils and Rice Growth in West Kalimantan, Indonesia*. 2010, 2010. **2**(1).
11. S.Karthikeyan, P.S., *The Effect of Activating Agents on the Activated Carbon Prepared from Feronia limonia (L.) Swingle (Wood Apple) Shell* Journal of Environmental Nanotechnology, 2012. **1**: p. 8.
12. Jimenez-Cordero, D., et al., *Development of porosity upon physical activation of grape seeds char by gas phase oxygen chemisorption-desorption cycles*. Chemical Engineering Journal, 2013. **231**: p. 172-181.
13. Francisco Heras, S.C., Noelia Alonso-Morales, Miguel A. Gilarranz, Valentin González, Juan J. Rodríguez,, *Activation with oxygen of the char obtained by waste tyres rubber pyrolysis*, in *CARBON Conference Archive2007*, The American Carbon Society: Sheraton Hotel and Tower, Seattle, Washington.
14. Zhang Jishi, W.Q., *Sustainable mechanisms of biochar derived from brewers' spent grain and sewage sludge for ammonia-nitrogen capture*. Journal of Cleaner Production, 2015. **112**: p. 3927-3934.

15. Jassal, R.S., et al., *Nitrogen enrichment potential of biochar in relation to pyrolysis temperature and feedstock quality*. Journal of Environmental Management, 2015. **152**: p. 140-144.
16. Takaya, C.A., et al., *Phosphate and ammonium sorption capacity of biochar and hydrochar from different wastes*. Chemosphere, 2016. **145**: p. 518-527.
17. Gai, X., et al., *Effects of Feedstock and Pyrolysis Temperature on Biochar Adsorption of Ammonium and Nitrate*. PLOS ONE, 2014. **9**(12): p. e113888.
18. Ould-Idriss, A., et al., *Preparation of activated carbons from olive-tree wood revisited. II. Physical activation with air*. Fuel Processing Technology, 2011. **92**(2): p. 266-270.
19. Suliman, W., et al., *Influence of feedstock source and pyrolysis temperature on biochar bulk and surface properties*. Biomass and Bioenergy, 2016. **84**: p. 37-48.
20. Suliman, W., et al., *Modification of biochar surface by air oxidation: Role of pyrolysis temperature*. Biomass and Bioenergy, 2016. **85**: p. 1-11.
21. Thomas, S. Spectroscopic Tools; Available from: <http://www.science-and-fun.de/tools/>



# ANEXO

---



## **ANEXO I: PREPARACION DE MUESTRAS Y PUESTO EN MARCHA**

En este Anexo se describe el trabajo realizado con anterioridad a poder realizar los experimentos de activación propiamente dichos. Dado que la instalación había sido utilizada previamente para unos experimentos de pirólisis, hubo que realizar unos pequeños cambios de instalación para optimizar los instrumentos de medida y la recolección y análisis de productos.

### **I.1 Preparación de muestra**

Antes de comenzar con los experimentos es necesario preparar las muestras de *char* de lodo. El *char* de lodo ha sido producido a partir de trabajos de otros estudios en cantidad elevada. Solo tenemos que preparar una cantidad suficiente para nuestros experimentos. Preparamos unos gramos de *char* molido. Primero, se introduce el *char* de lodo en un granulador durante unos minutos. Posteriormente, se tamiza para saber el tamaño de partícula de *char* molido. Se utiliza el tamizador para la medición del tamaño de partícula. Unas tamizador con distintos tamaños de mallas están puesto juntos, uno sobre el otro, con el orden de tamaño de mallas más grande por arriba y el tamizador con mallas de tamaño de mallas más pequeño en posición más abajo. Una vez está puesto los *char* del lodo en el tamizador, se pone en una equipo de vibración y se deja el tamizador vibrando para 10 min. Posteriormente, se pesa la cantidad del *char* del lodo que queda en cada tamizador y se calcula el porcentaje de rangos de tamaño de partículas.

El resultado esta muestra en tabla siguiente:

Tabla A-1. Distribución de tamaño de partícula de *char* de lodo.

Rango de tamaño de partícula	Porcentajes de partícula (%)
Mayor de 500	34,2
Entre 500 y 350	13,4
Entre 350 y 250	15,3
Entre 250 y 150	9,36
Menor que 150	27,6

### **I.2 Calibración de los controladores de caudales**

Los gases de entrada en estos experimentos se controlan con unos controladores que se tienen que calibrar anteriormente. Nuestro rector de lecho fijo trabaja con caudal de gas entrada de 50 mlN/min. Durante de etapa de calentamiento del reactor, el gas de entrada es N<sub>2</sub> puro. Cuando empieza la activación, se regula el caudal de N<sub>2</sub> para tener la concentración de O<sub>2</sub> en la entrada según los condiciones de experimentos.

La caudal que está pasando en el reactor se mide en la salida del reactor con de un cronómetro y de un burbujímetro. Una vez se calcula las rectas de calibración, se saca el valor

que tenemos que poner en el controlador para conseguir el caudal deseado según el experimento.



Figura A- 1. Burbujímetro.

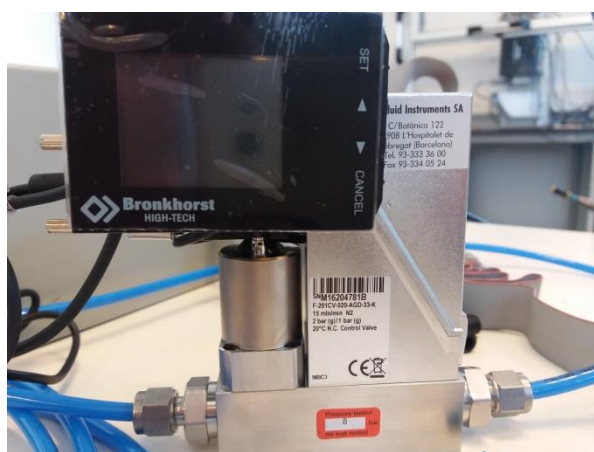


Figura A- 2. Controlador de bajo caudal de  $O_2$ .



Figura A- 3. Controlador de alta caudal de  $O_2$  y  $N_2$

### I.3 Calibración de los controladores de temperatura del horno

El controlado de temperatura es de tipo PID y es encargado de regular el aporte de calor en función de la temperatura medida. La medida de temperatura esta hecho por un termopar de tipo K. Se han hecho un estudio de evolución de temperatura con los valores iniciales de los parámetros de control de un controlador PID. Posteriormente se busca los valores óptimos de cada parámetro para el rango de temperatura estudiado.

## ANEXO II : MÉTODO EXPERIMENTAL

### II.1 Sistema experimental

En este apartado se detalla más los instrumentos y equipos de la instalación del sistema experimental. La instalación entera está demostrada en la figura abajo. A continuación se describe los diferentes elementos de la instalación.



Figura A- 4. Instalación entera de experimento.

- Horno

Se ha empleado un horno cilíndrico con un orificio en la parte central por donde se introduce el reactor. Para tener la temperatura de activación deseada se emplea un controlador de tipo Proporcional Integral Derivativo (PID)

- Reactor del lecho fijo

El reactor empleado es un tubo vertical cilíndrico de cuarzo. Este material resiste las temperaturas altas que se han llevado a cabo nuestros experimentos. El diámetro interno es de 1 cm y su longitud es de 40 cm. Es un reactor discontinuo para el sólido que en este caso el *char* del lodo. Un trozo de lana de vidrio se ha utilizado como el lecho fijo. El *char* de lodo se introduce por la parte superior y queda depositada en la parte central del tubo, soportada por la lana de vidrio. Por la parte superior del reactor se introduce un termopar que sirve para llevar a cabo el control de la temperatura del horno.

## ANEXO

- Controlador de temperatura

La energía eléctrica aportada tanto al horno como a la resistencia eléctrica de cinta flexible se controla mediante el uso de dos controladores PID previamente configurados al inicio de este Trabajo.

- Termopares

Los termopares empleados son de tipo K que están compuestos por dos metales: cromel (aleación de níquel y cromo) y alumel (aleación de níquel y aluminio). El rango de medición es de 200 a 1380 °C.

Se decide ubicar el termopar en un punto central de *char* de lodo en el reactor. Se ha estimado la cantidad del *char* de lodo que se tiene que poner dentro del reactor de lecho fijo para el termopar queda en el medio de *char* de lodo.

- Sistema de condensación

El sistema condensación está constituido por un condensador de vidrio refrigerado con una corriente auxiliar de agua a 0 °C, para que los vapores condensables generados durante la activación que salen del reactor condensen y queden depositados en el balón de destilación. La salida del reactor está conectada al condensador mediante un tubo. Dicho tubo está calentado por la resistencia eléctrica de cinta flexible y cubierto con lana de vidrio, para evitar que los vapores condensen antes de llegar al condensador, ya que si lo hiciesen, podrían taponar la salida. A continuación, los gases que no han condensado pasan a través de un filtro de algodón para que si hay algún aerosol o restos de humedad, queden retenidos y no pasen al cromatógrafo de gases (Micro-GC) con el que se analiza la composición de los gases no condensables producidos durante la activación.

- Cromatógrafo de gases

El análisis de los gases no condensables se realiza de manera continua mediante un Micro-GC, modelo Agilent 3000-A. Este equipo permite analizar en continuo su composición cualitativa y cuantitativamente. Este equipo tiene dos canales de análisis independientes con un inyector común y dos columnas capilares en paralelo (una tipo Plot U y la otra tipo tamiz molecular), además de dos detectores de conductividad térmica (TCD). Los gases portadores son: helio para el canal con columna Plot U (C-A), y argón para la columna de tamiz molecular (C-B), ambos de gran pureza. Los gases que se pueden cuantificar con este equipo son los siguientes: CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, y N<sub>2</sub>. El micro-GC está conectado a un ordenador que posee el software Agilent Cerity QA/QC, el cual permite almacenar y procesar los datos de los cromatogramas obtenidos.

## II.2 Procedimiento experimental

### Experimentos en reactor de lecho fijo.

A continuación se describe paso a paso procedimientos seguidos en el montaje de la instalación de experimento activación en lecho fijo.

#### 1. Montaje del reactor de lecho fijo:

En primer lugar se coge un pequeño trozo de lana de vidrio del tamaño suficiente para que al colocarlo en el reactor actúa como el lecho fijo. La lana de vidrio soporta el sólido, evitando pérdidas del mismo y permite el paso del nitrógeno junto con los gases generados durante el experimento.

El reactor junto con la lana de vidrio se pesa. Se introduce en el reactor 1,5 g de *char* molido y se vuelve a pesar.

Se introduce el termopar por la parte superior del reactor para controlar la temperatura de activación.

Se introduce en el horno y se sujeta por su parte superior con ayuda de una tuerca metálica a un conducto metálico sujeto por una pinza. Dicho conducto sirve para sujetar el termopar en el reactor así como para unir la línea de alimentación de nitrógeno al sistema. El reactor se une también por su parte inferior al tubo que se unirá al sistema de condensación mediante una tuerca metálica.

#### 2. Montaje del sistema de condensación:

Se pesan el condensador, el balón de destilación y la pinza y el filtro de algodón.

Se engrasan las uniones de vidrio, se conecta el balón de destilación al condensador y se une con una pinza.

Se colocan pinzas en todas las uniones restantes: condensador/filtro de algodón, filtro de algodón/ tubo de salida hacia el micro-GC.

Se coloca el sistema de condensación junto a la salida del tubo que une con la salida del reactor y se coloca una pinza para fijar la unión.

#### 3. Antes de dar comienzo al experimento:

Se conecta la línea de refrigeración de agua a 0 °C al condensador.



## ANEXO

Se conecta la línea de nitrógeno a la entrada al reactor y se enciende el controlador de caudal.

Se comprueba si el sistema tiene no fugas con ayuda de un cronómetro y de un burbujímetro. Si el caudal de gas a la salida del sistema es menor que a la entrada al reactor es porque existen fugas. Se comprueban las fugas en las uniones ya que son susceptibles a tener pérdidas.

Una vez comprobado que no existen fugas, se rodea el tubo que conecta la salida del reactor con el sistema de condensación con una resistencia flexible, para evitar que condensen alquitranes y taponen la salida. Después, se cubre dicho tubo con lana de vidrio para evitar pérdidas de calor.

Se procede a calibrar el Micro-GC. Para ello, se dispone de una botella de gas patrón de composición CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, y N<sub>2</sub>.

Se enciende el controlador del horno y se comienza a calentar el reactor sin rampa de temperatura. Se establece como punto de consigna la temperatura de activación y así poder llevar a cabo un buen control de temperatura.

Se enciende el sistema de refrigeración de agua y la resistencia flexible

El experimento comienza cuando se abrió la válvula para entrada de O<sub>2</sub> con concentración deseada y comienza el análisis continuo de gases mediante el Micro-GC. A partir de ese momento, se mantiene el flujo de gases de entrada durante el tiempo de activación fijado.

4. A lo largo del experimento, cada 2 minutos se toman datos de la temperatura en el interior del reactor.
5. Cuando se alcanza el tiempo de experimento deseado, se apaga el controlador de temperatura, el sistema de refrigeración de agua y la resistencia flexible. Se deja circular durante 30 minutos el caudal de nitrógeno para arrastrar los gases generados que quedan todavía en el reactor. Se detiene también el análisis del Micro-GC.
6. Finalización de los experimentos:

Una vez el sistema está frío, se retira la lana de vidrio y se separa el reactor y el horno del sistema de condensación.

A continuación se pesa el condensador, el balón de destilación y el filtro de algodón.

Se extrae el reactor del horno y se pesa.

El *char* se almacena en un bote de vidrio correctamente etiquetado y se guarda para su posterior análisis.

Se extrae la lana de vidrio del interior del reactor con ayuda de aire comprimido. El reactor junto con el sistema de condensación se limpia con acetona y se dejan secar.

## II.3 Caracterización de productos

- Análisis elemental

El análisis elemental permite obtener la cantidad total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente en los productos de *char* activado. El oxígeno contenido en el *char* activado se obtiene por diferencia puesto que estos son los elementos mayoritarios presentes. El análisis se ha realizado con el equipo LECO Serie 628 que se muestra de figura siguiente.



Figura A- 5. LECO Serie 628.

- Contenido de cenizas

El contenido en cenizas del *char* activado se ha determinado a una temperatura de 815 °C, de acuerdo a la norma ISO-1171-1976. Se pesa con precisión la masa de una cápsula y se reparte unos 0,3 g de muestra en la cápsula y se determina con precisión la masa total de la muestra junto con la cápsula. Se colocará la cápsula con la muestra en el horno de mufla a temperatura ambiente. Se eleva gradualmente la temperatura del horno hasta alcanzar 523 K en 30 min,

## ANEXO

después desde 523 K a 773 K en otros 30 min, y por último desde 773 K a 1088 K (815 °C) en un tiempo de 30 a 60 min y se mantiene esta temperatura durante otros 60 min.



Figura A-6. El Horno de mufla.

- **Análisis FTIR**

El análisis mediante espectroscopía FTIR se ha utilizado para identificar los grupos funcionales presentes en el *char*. El equipo que se ha empleado es un espectrómetro ALPHA FT-IR de Broker.

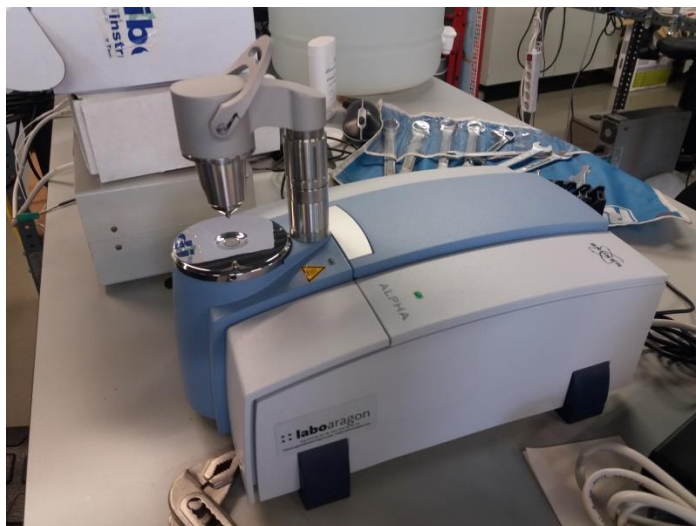


Figura A- 7. ALPHA FT-IR

## ANEXO III :RESULTADOS

### III.1 Experimento de TGA

En la memoria, se ha resumido y destacado los resultados más importantes de los experimentos de TGA. Ahora vamos a ver más resultados para este apartado. Además de los 18 experimentos que se ha realizado, hicimos también 3 otros experimentos de TGA para solo etapa de pirólisis. Las condiciones de los 3 experimentos son como demostrando en Tabla A- 2.

Tabla A- 2. Condiciones e rendimiento de los experimentos TGA de etapa de pirólisis.

Nº de experimento	Temperatura de pirólisis (°C)	Rendimiento a sólido en pirólisis (%)
T19	350	58,59
T20	550	51,41
T21	450	51,41

Vemos que el rendimiento a sólido para T20 y T21 no varía. La evaluación de masa y temperatura de experimentos T19 y T20 esta mostrado en la figura.

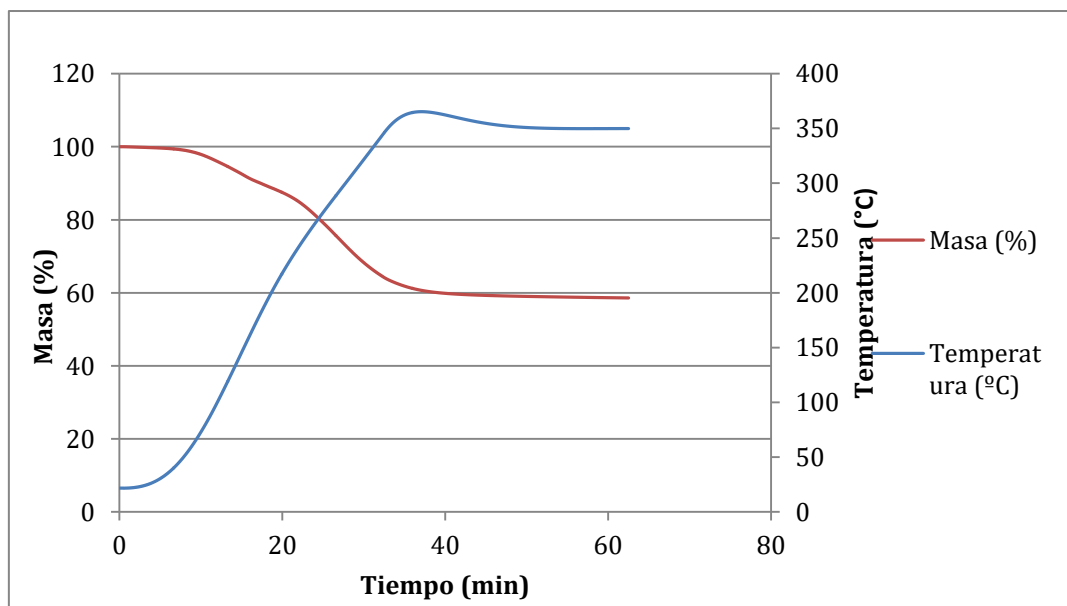


Figura A- 8. TGA T19

## ANEXO

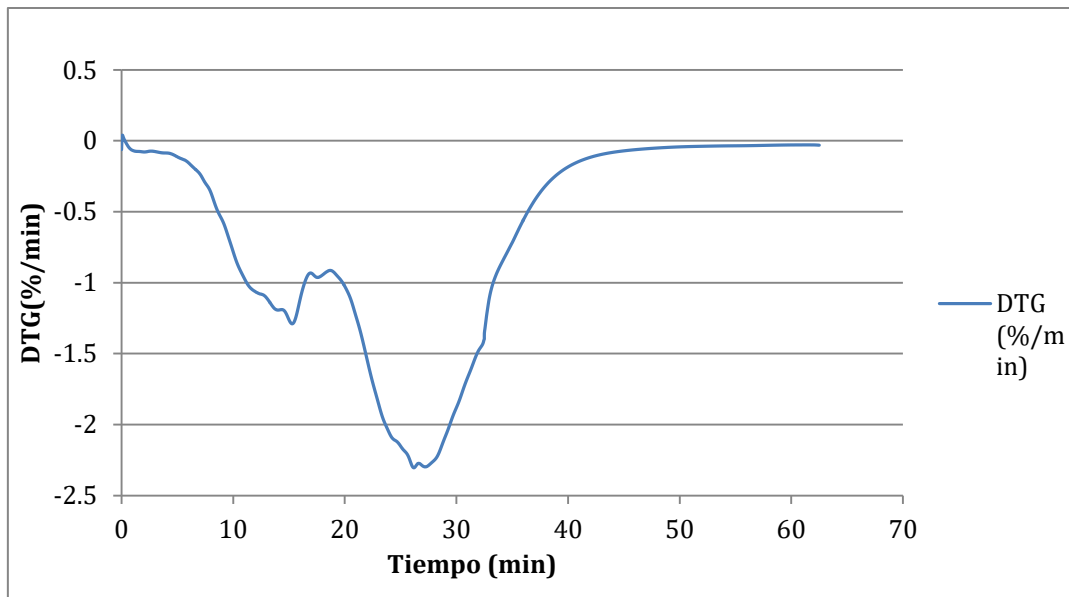


Figura A- 9. DTG T19.

La figura está mostrando la pérdida de masa que se ha ocurrido en la etapa de pirólisis.

En siguientes figuras son DTG de los experimentos TGA donde se ha ganado masa en la etapa de activación.

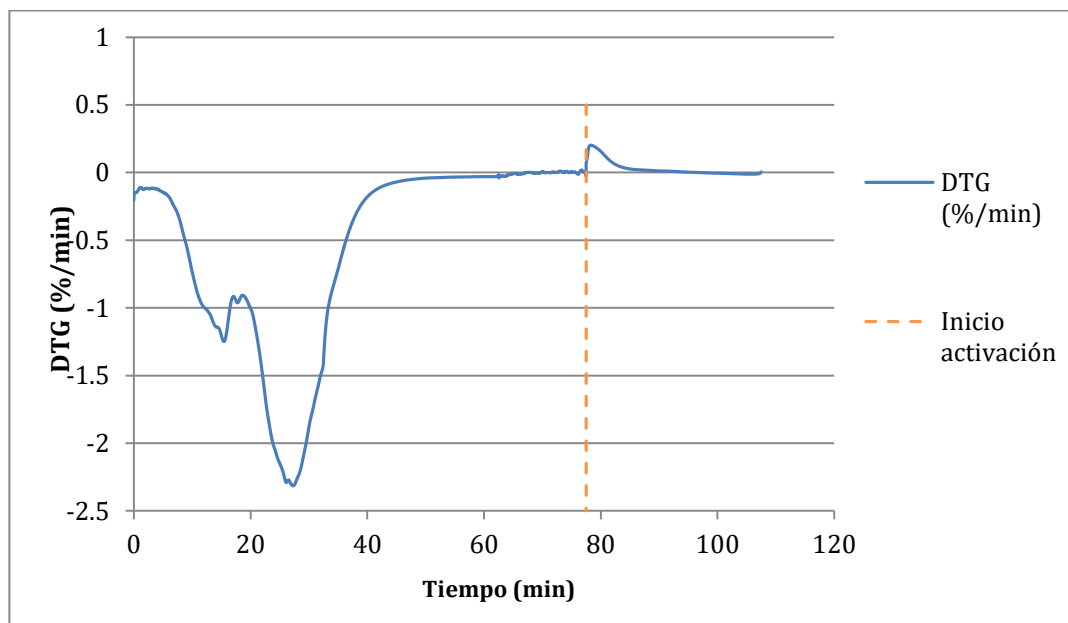


Figura A- 10. DTG T1.

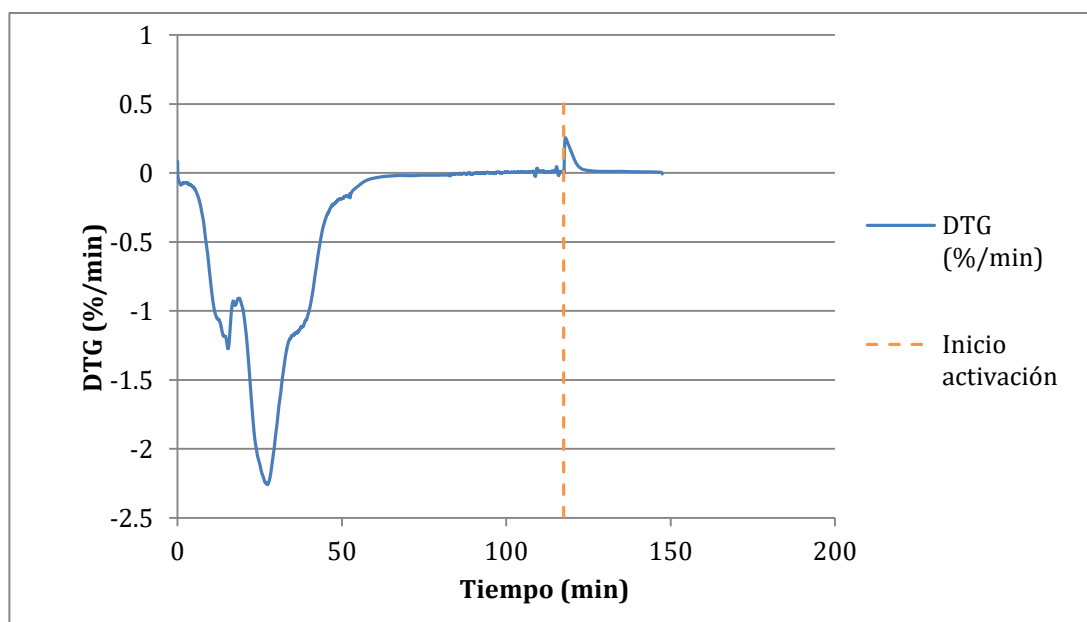


Figura A- 11. DTG T2.

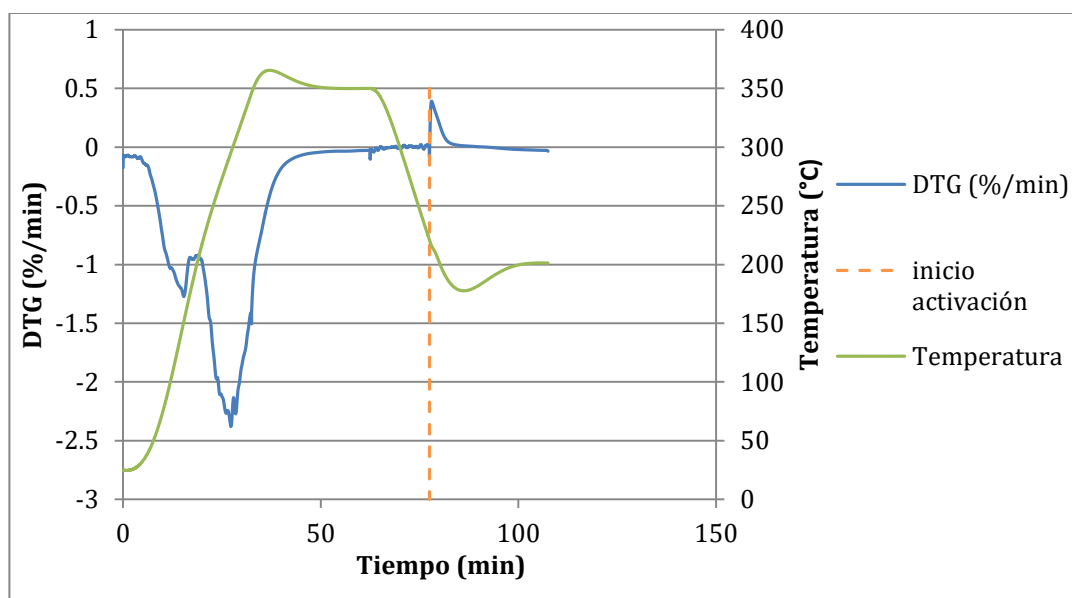


Figura A- 12. DTG T9.

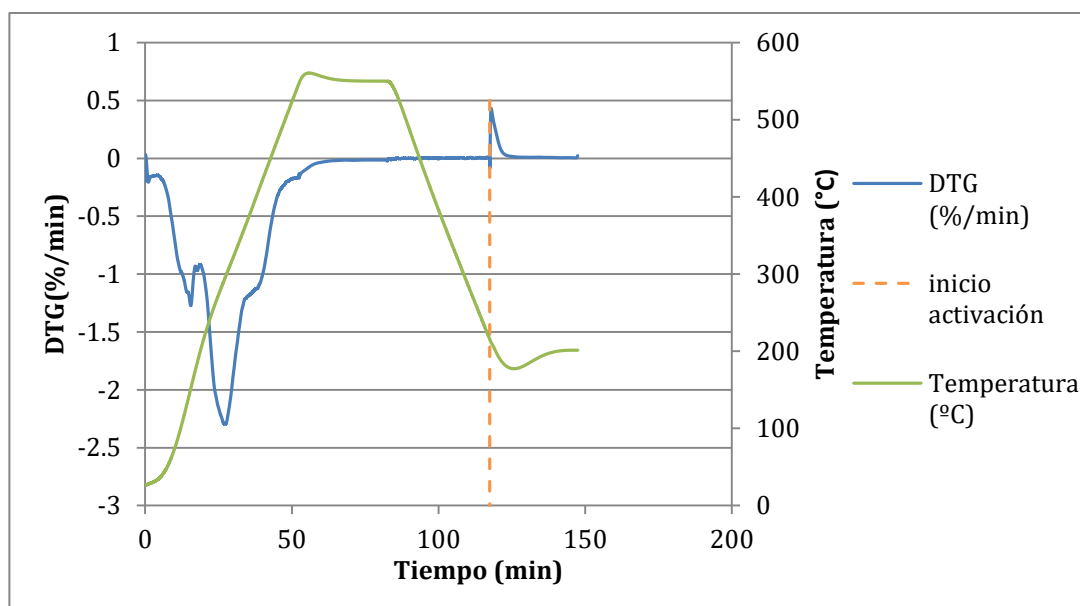


Figura A- 13. DTG T10.

Como se ha deducido que independientemente de la temperatura de pirólisis y la concentración de oxígeno en la etapa de activación, este aumento de masa sin pérdida en la etapa de activación solo se observa en los que la temperatura y el tiempo de activación han sido de 200 °C y 30 min, y algunos caso se ve el aumento de masa para 200 °C y 120 min solo si se ha pirolizado a 550 °C.

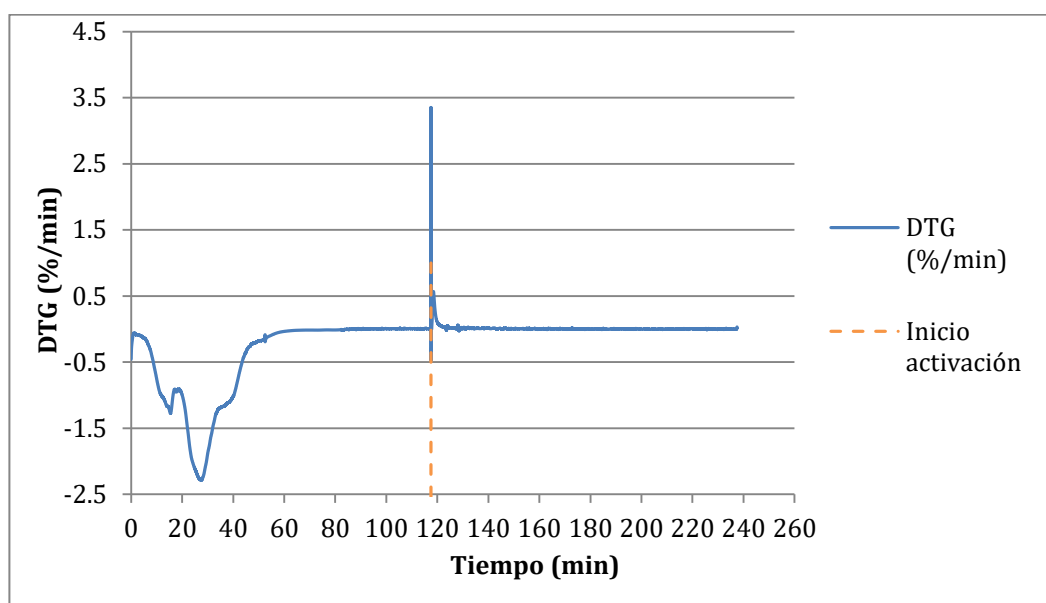


Figura A- 14. DTG T6.

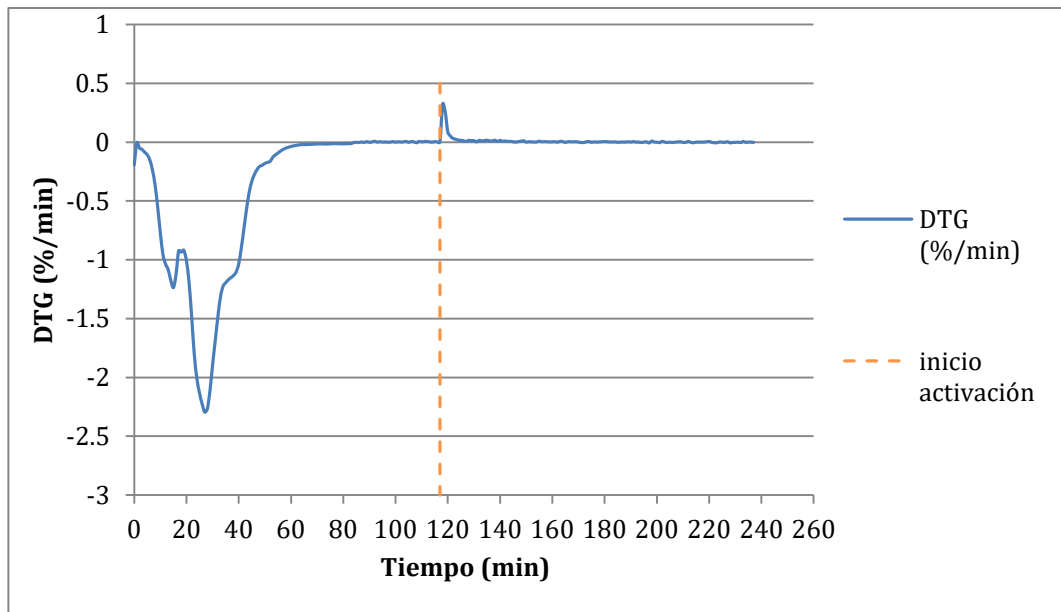


Figura A- 15. DTG T14.

## III.2 Experimento de activación en un lecho fijo

### III.2.1 Evaluación de temperatura en la experimentos en un lecho fijo

En la memoria está mostrando la evaluación de temperatura para activación en condición 200 °C y 30 min, que es la condición que se observa el aumento de masa en el *char*. En figura esta la evaluación de temperatura para activación a 200 °C y 120 min para que se vea que con tiempo, independientemente de concentración de O<sub>2</sub> en el medio, la temperatura del *char* oscila en un rango entre 196 °C y 222 °C.

La evaluación de activación a 350 °C y 120 min como se ha mostrado en la memoria, se ha observado un aumento de temperatura para caso 21% de O<sub>2</sub> y sigue la misma trayectoria que tiene la condición de 5% de O<sub>2</sub>. En figura está mostrando ese aumento que también se observa en condición de 350 °C y 30 min.



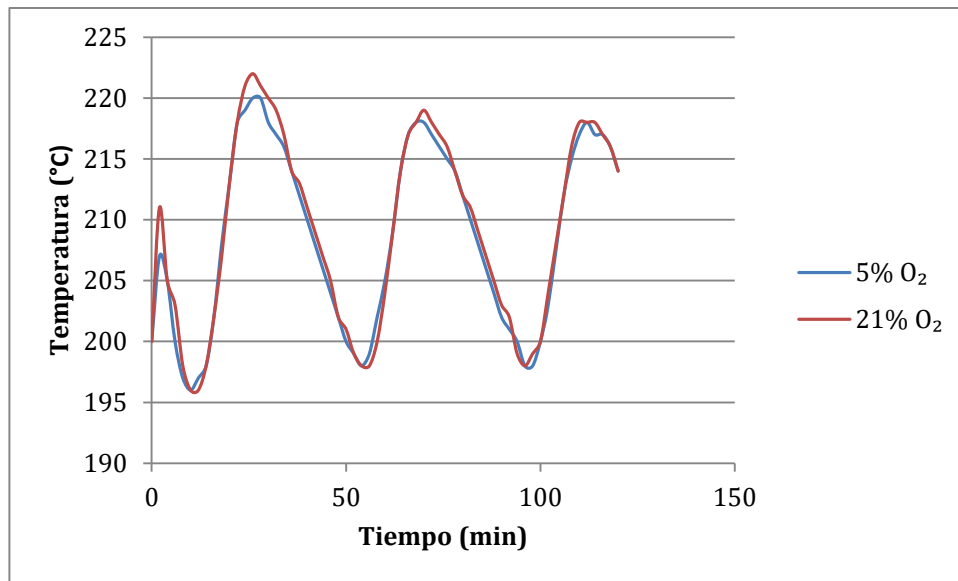


Figura A- 16. (200\_120).

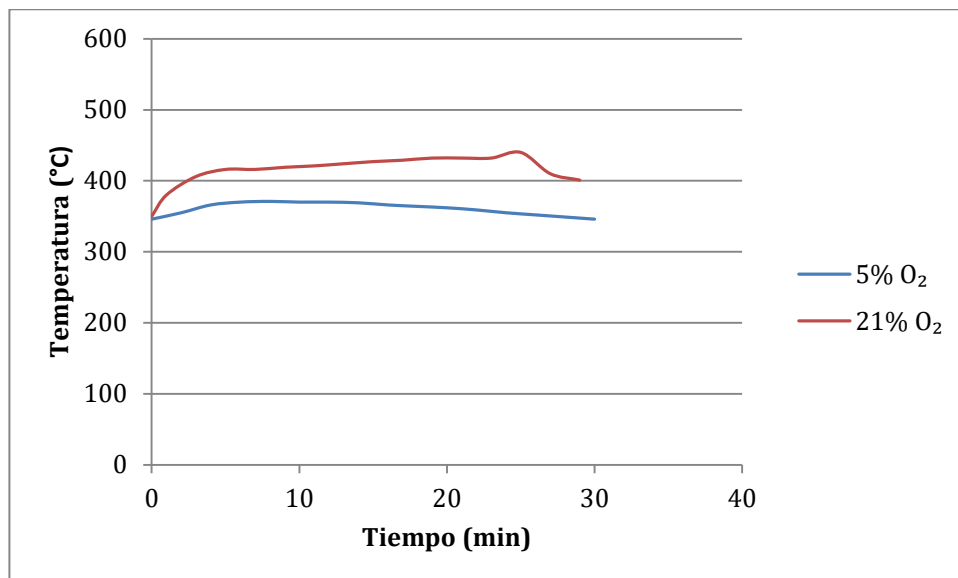


Figura A- 17. (350\_30).

### III.2.2 Caracterización de producto sólido

En la memoria se ha destacado que la superficie específica disminuye con aumento de temperatura y tiempo de activación en caso de concentración oxígeno de 13%. Pero la concentración de oxígeno tiene distintos efectos para 5% y 21% al aumentar la temperatura independientemente de tiempo de activación según la Figura A- 18.

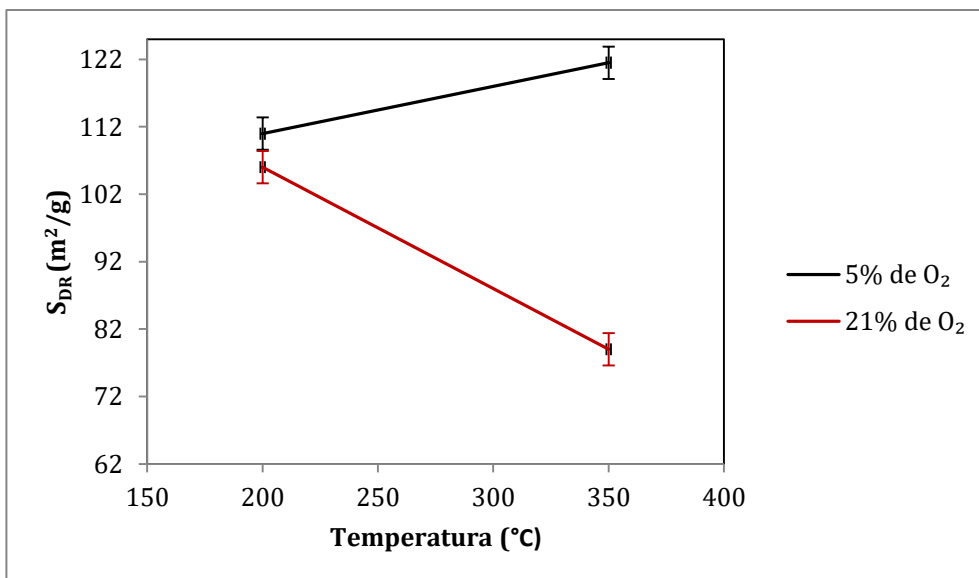


Figura A- 18 .Variación de  $S_{DR}$  del *char* activado (75 min).

### III.2.3 Análisis FTIR

Los espectros para el resto de *char* activados se demuestran en siguientes salvo que se ha presentado en la memoria que son de condición (200\_30\_5) y (350\_120\_21).

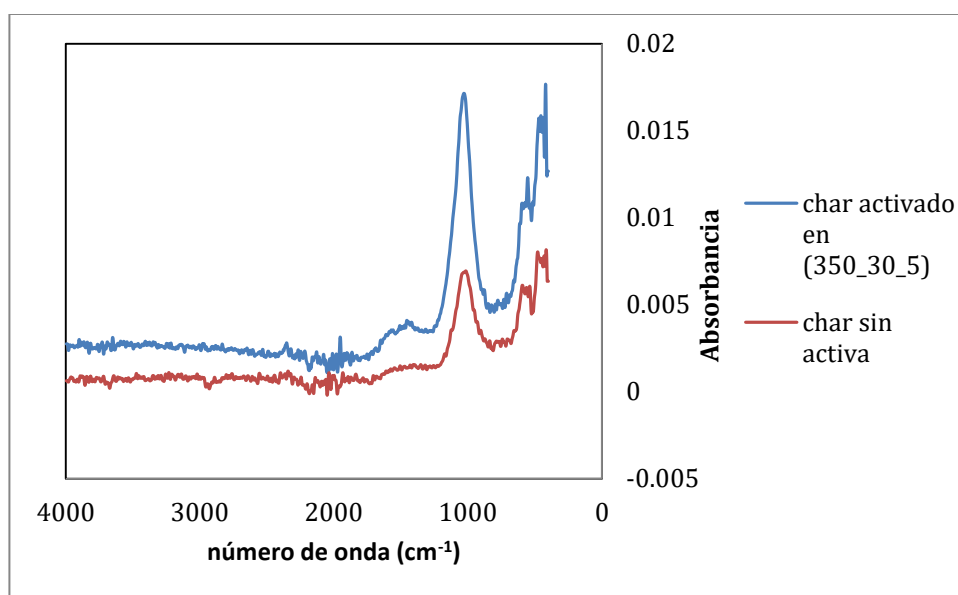


Figura A- 19. Espectros FTIR para el *char* activado bajo las condiciones (350\_30\_5) y el *char* sin activar.

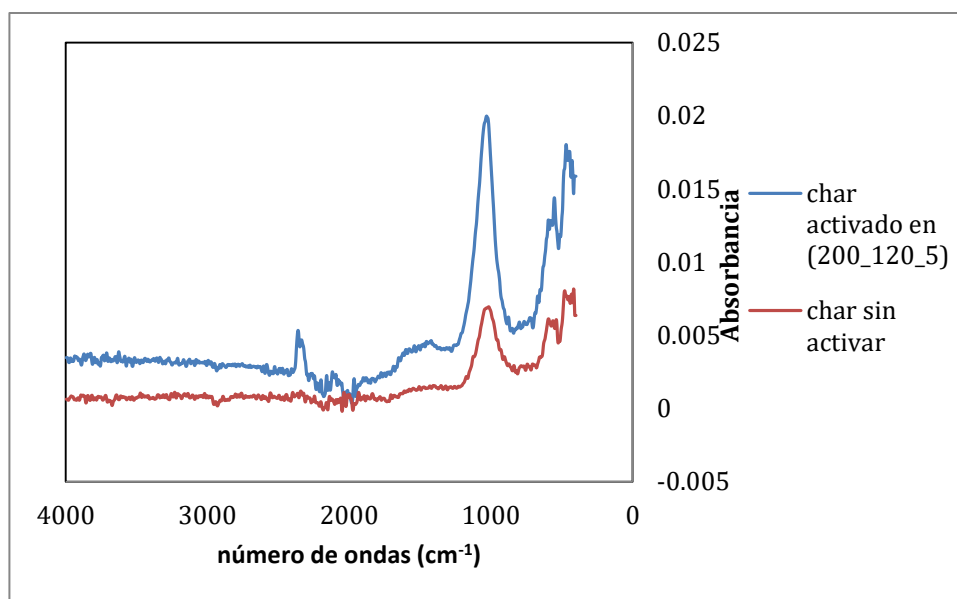


Figura A- 20. Espectros FTIR para el *char* activado bajo las condiciones (200\_120\_5) y el *char* sin activar.

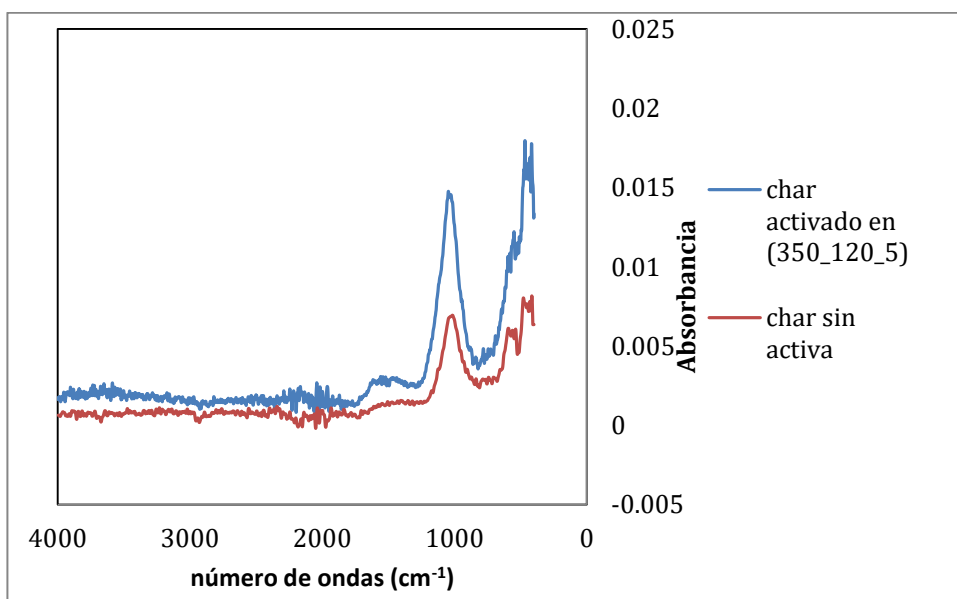


Figura A- 21. Espectros FTIR para el *char* activado bajo las condiciones (350\_120\_5) y el *char* sin activar.

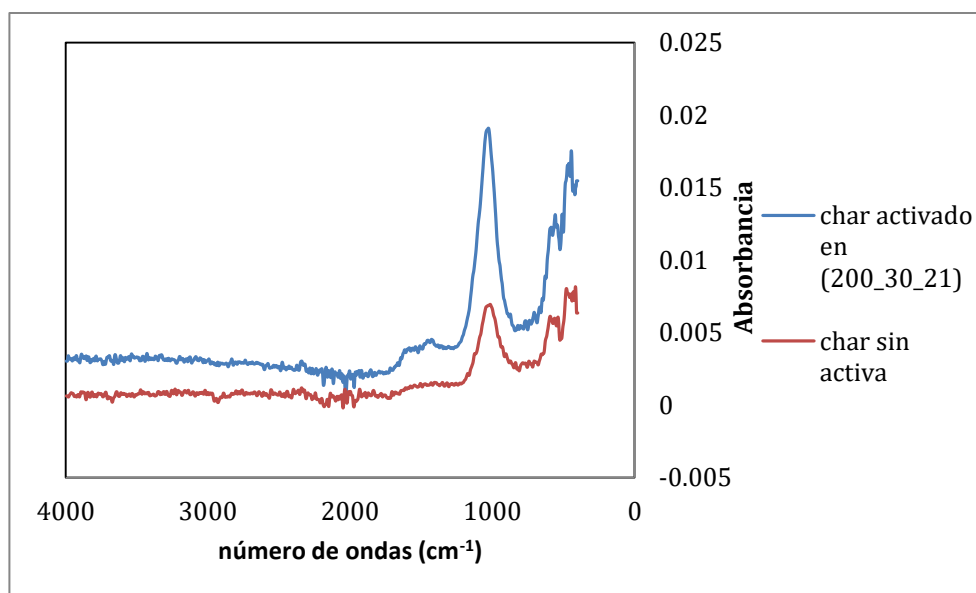


Figura A- 22. Espectros FTIR para el *char* activado bajo las condiciones (200\_30\_21) y el *char* sin activar.

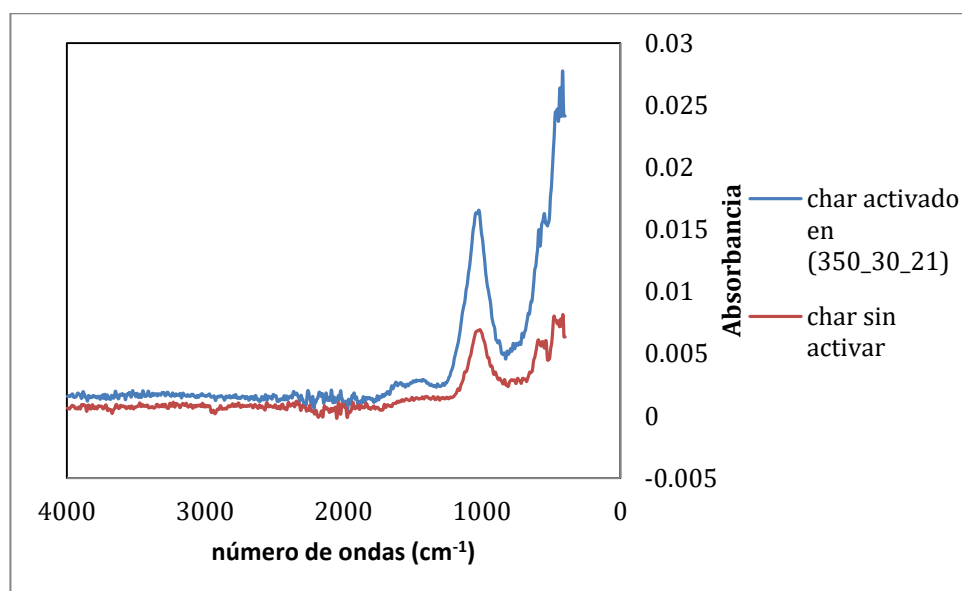


Figura A- 23. Espectros FTIR para el *char* activado bajo las condiciones (350\_30\_21) y el *char* sin activar.

## ANEXO

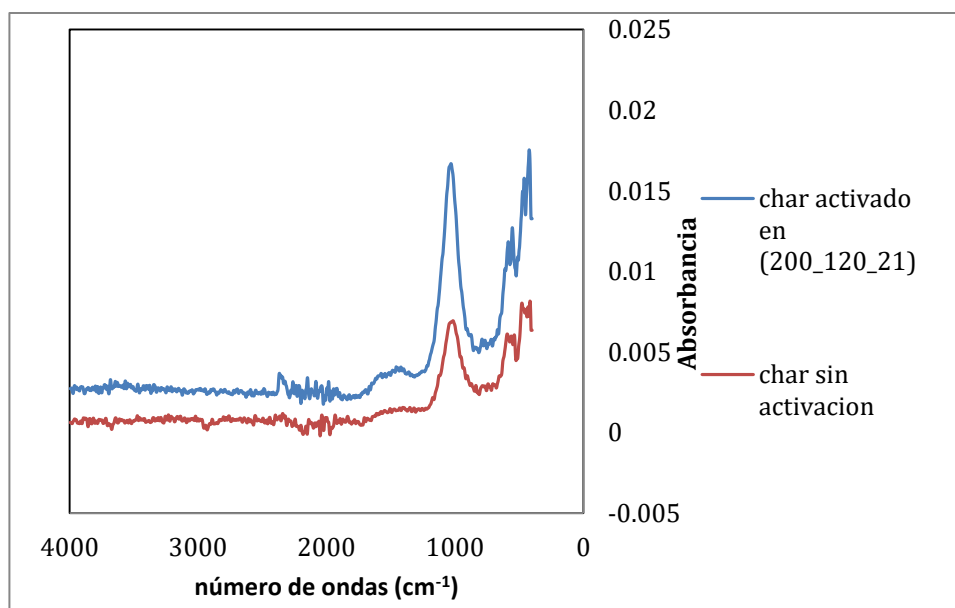


Figura A- 24. Espectros FTIR para el *char* activado bajo las condiciones (200\_120\_21) y el *char* sin activar.

### III.2.4 Caracterización de producto gaseoso

Se ha hecho un balance atómico (ver Tabla A- 3 y Tabla A- 4) de sobre los compuesto que tiene en lugar a reaccionar durante la activación para ver y deducir que se puede pasar a los oxígenos que se ha consumido. Los resultados de estos cálculos esta tabulado en la Tabla A- 5.

Tabla A- 3. Cálculos para porcentajes O<sub>2</sub> consumido para forma CO<sub>2</sub> y CO.

Nº de experimento	Moles de CO <sub>2</sub> formado (mol)	O <sub>2</sub> necesario para formación de CO <sub>2</sub> (mol)	Moles de CO formado (mol)	O <sub>2</sub> necesario para formación de CO (mol)	Masa total de O <sub>2</sub> consumido para formación de CO <sub>2</sub> y CO (g)	Masa O <sub>2</sub> consumido (g)
1(200_30_5)	0,00017	0,00017	0,00000	0,00000	0,005	0,023
2(350_30_5)	0,00112	0,00112	0,00006	0,00003	0,037	0,109
3(200_120_5)	0,00040	0,00040	0,00000	0,00000	0,013	0,047
4(350_120_5)	0,00824	0,00824	0,00061	0,00030	0,273	0,423
5(200_30_21)	0,00018	0,00018	0,00000	0,00000	0,006	0,148
6(350_30_21)	0,00640	0,00640	0,00051	0,00026	0,213	0,470
7(200_120_21)	0,00051	0,00051	0,00000	0,00000	0,016	0,036
8(350_120_21)	0,02161	0,02161	0,00144	0,00072	0,715	1,023

Tabla A- 4. Cálculos para porcentajes de O<sub>2</sub> consumido respecto al estequiométrico.

Nº de experimento	Masa muestra anterior (g)	Moles de nitrógeno (mol)	Moles de carbono (mol)	Moles de Hidrogeno (mol)	Moles de azufre (mol)	Cantidad total de O <sub>2</sub> necesario para combustión completa del <i>char</i> (g)
1(200_30_5)	1,55	0,002934	0,028546	0,014725	0,000779	1,1031335
2(350_30_5)	1,56	0,002953	0,02873	0,01482	0,000784	1,1102505
3(200_120_5)	1,52	0,002877	0,027993	0,01444	0,000764	1,0817826
4(350_120_5)	1,49	0,00282	0,027441	0,014155	0,000749	1,0604316
5(200_30_21)	1,46	0,002764	0,026888	0,01387	0,000734	1,0390806
6(350_30_21)	1,46	0,002764	0,026888	0,01387	0,000734	1,0390806
7(200_120_21)	1,51	0,002858	0,027809	0,014345	0,000759	1,0746656
8(350_120_21)	1,52	0,002877	0,027993	0,01444	0,000764	1,0817826

Tabla A- 5. Resultados de balance atómico.

Nº de experimento	Porcentaje de O <sub>2</sub> consumido para formar CO y CO <sub>2</sub> (%)	Porcentaje de O <sub>2</sub> consumido respecto al estequiométrico (%)
1(200_30_5)	23	2
2(350_30_5)	34	10
3(200_120_5)	27	4
4(350_120_5)	65	40
5(200_30_21)	4	14
6(350_30_21)	45	45
7(200_120_21)	45	3
8(350_120_21)	70	95
Media <sup>a</sup>	53	18
Desviación estándar <sup>a</sup>	3,049	1,048
Coeficiente Viabilidad <sup>a</sup>	5,804	5,903

<sup>a</sup>Parámetros calculados para el punto central (275\_75\_13).

